

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Школа ОАР  
Направление подготовки – Стандартизация и метрология  
Отделение школы (НОЦ) ИШИТР

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема работы
<b>Методика многокомпонентного цифрового цветометрического анализа для определения тяжёлых металлов</b>

УДК 004.9:669.018.674:543.422.7

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
8ГМ61	В.И. Вольф		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ВКР	С.В. Муравьев	Доктор техн. наук, профессор		
Руководитель ООП	А. И. Заревич	Канд. техн. наук		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ШИП	Н. В. Шаповалова			

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ОКД ИШНКБ	И. И. Авдеева			

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОАР	С. В. Леонов	Канд. техн. наук		

Томск – 2018 г.

## Планируемые результаты обучения по направлению 27.04.01 «Стандартизация и метрология»

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требование ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
<b>Профессиональные компетенции</b>		
P1	Применять современные базовые и специальные естественнонаучные, математические и инженерные знания для решения комплексных задач метрологического обеспечения, контроля качества, технического регулирования и проверки соответствия с использованием существующих и новых технологий, и учитывать в своей деятельности экономические, экологические аспекты и вопросы энергосбережения	Требования ФГОС (ОК-12, 13, 15, 16, 19; ПК- 17, 18, 19, 21, 22, 26). Критерий 5 АИОР (п.1.1, 1.3), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI
P2	Выполнять работы по метрологическому обеспечению и техническому контролю, определять номенклатуру измеряемых и контролируемых параметров, устанавливать оптимальные нормы точности и достоверности контроля, выбирать средства измерений и контроля, предварительно оценив экономическую эффективность техпроцессов, кроме того, уметь принимать организационно-управленческие решения на основе экономического анализа	Требования ФГОС (ОК-5, ПК-3, 4, 8, 12, 23, 24). Критерий 5 АИОР (п.1.4, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI
P3	Выполнять работы в области стандартизации и сертификации: по созданию проектов стандартов, методических и нормативных материалов и технических документов, , участвовать в проведении сертификации продукции, услуг, систем качества и систем экологического управления предприятием, участвовать в аккредитации органов по сертификации, измерительных и испытательных лабораторий	Требования ФГОС (ОК-17, 19; ПК-1, 6, 7, 8, 11, 14, 16, 17, 18, 21, 24). Критерий 5 АИОР (п.1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI
P4	Выполнять работы в области контроля и управления качеством: участвовать в оперативной работе систем качества, анализировать оценку уровня брака и предлагать мероприятия по его предупреждению и устранению, участвовать в практическом освоении систем менеджмента качества	Требования ФГОС (ОК-3, 9, 15, ПК-2, 5, 11, 12, 13, 15, 21). Критерий 5 АИОР (п. 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI
P5	Использовать базовые знаний в области экономики, проектного менеджмента и практики ведения бизнеса, в том числе менеджмента рисков и изменений, для ведения комплексной инженерной деятельности; проводит анализ затрат на обеспечение требуемого качества и деятельности подразделения, проводить предварительное технико-экономическое обоснование проектных решений	Требования ФГОС (ОК-8, 9, 18, ПК-10, 25). Критерий 5 АИОР (п.2.1, 1.3, 1.5), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI

Универсальные компетенции		
P6	Понимать необходимость и уметь самостоятельно учиться и повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ОК-3, 4, 5). Критерий 5 АИОР (п.2.6), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI
P7	Эффективно работать индивидуально, в качестве члена команды по междисциплинарной тематике, а также руководить командой, демонстрировать ответственность за результаты работы	Требования ФГОС (ОК-3, 18, ПК-26). Критерий 5 АИОР (п.2.3), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI
P8	Владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в интернациональной среде, разрабатывать документацию, представлять и защищать результаты инженерной деятельности	Требования ФГОС (ОК-17,19). Критерий 5 АИОР (п.2.2), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI
P9	Ориентироваться в вопросах безопасности и здравоохранения, юридических и исторических аспектах, а также различных влияниях инженерных решений на социальную и окружающую среду	Требования ФГОС (ОК-1, 13, 14, ПК-26). Критерий 5 АИОР (п.2.5), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI
P10	Следовать кодексу профессиональной этики, ответственности и нормам инженерной деятельности	Требования ФГОС (ОК-6, 7). Критерий 5 АИОР (п.1.6, 2.4), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа ОАР

Направление подготовки – Стандартизация и метрология

Отделение школы (НОЦ) ИШИТР

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

\_\_\_\_\_  
(Подпись)      \_\_\_\_\_ (Дата)      С.В. Леонов  
(Ф.И.О.)

### ЗАДАНИЕ

#### на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
8ГМ61	В.И. Вольф

Тема работы:

Методика многокомпонентного цифрового цветометрического анализа для определения тяжёлых металлов

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p><b>Исходные данные к работе</b></p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>1 РМГ 29-2013 Метрология. Основные термины и определения.</p> <p>2 ГОСТ Р 8.563-2009 Методики (методы) измерений.</p> <p>3 Основы аналитической химии. Т 1,2./Под ред. Ю.А. Золотова.– М.: Высшая школа, 2012.– 359 с., 504 с.</p> <p>4 Васильев В.П. Аналитическая химия. - М.: Дрофа, ч.2. 2012.- 384 с.</p>
<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования;</i></p>	<p>1 Методика многокомпонентного анализа на базе полимерных оптодов с применением хемометрических алгоритмов</p> <p>1.1 Однокомпонентный цифровой цветометрический анализ</p> <p>1.2 Многокомпонентный цифровой цветометрический анализ</p> <p>1.2.1 Выбор цветометрического аналитического</p>

содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).	реагента 1.2.2 Выбор алгоритма обработки многомерных данных 1.2.3 Методика одновременного определения кобальта и никеля 2 Программное обеспечение для реализации разработанных алгоритмов многокомпонентного анализа 3 Экспериментальные исследования методики многокомпонентного анализа 3.1 Одновременное определение кобальта и никеля в воде реки Томь 4 Социальная ответственность 5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение
<b>Перечень графического материала</b> (с точным указанием обязательных чертежей)	Презентация, выполненная в программе Microsoft Power Point
<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b> (с указанием разделов)	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Н.В. Шаповалова
Социальная ответственность	И. И. Авдеева
Раздел на иностранном языке	И.Н. Кузнецова
<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>	
The technique of multicomponent analysis based on polymer optics using chemometric algorithms	
Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. СУМ	С.В. Муравьев	Доктор техн. наук, профессор		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
8ГМ61	В.И. Вольф		

# ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
8ГМ61	В.И. Вольф

Школа	ОАР	Отделение школы (НОЦ)	ИШИТР
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Стандартизация и метрология

## Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Оклады участников проекта, нормы рабочего времени, ставки налоговых отчислений во внебюджетные фонды, районный коэффициент по г. Томск.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

## Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Организация коммерческого и инновационного потенциала НТИ	-Потенциальные потребители результатов исследования - SWOT- анализ
2. Разработка устава научно-технического проекта	-Структура работ в рамках научного исследования
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	-Определение трудоемкости выполнения работ -Составление графика проведения научного исследования -Определение бюджета научно-технического исследования -Расчет основной заработной платы исполнителей темы -Расчет дополнительной заработной платы исполнителей темы -Расчет отчислений во внебюджетные фонды -Расчет накладных расходов -Формирование бюджета затрат научно-технического исследования
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	-Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

## Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

График проведения и бюджет НТИ
--------------------------------

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ШИП	Н. В. Шаповалова			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
8ГМ61	В.И. Вольф		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
8ГМ61	В.И. Вольф

<b>Школа</b>	<b>ОАР</b>	<b>Отделение школы (НОЦ)</b>	<b>ИШИТР</b>
<b>Уровень образования</b>	Магистратура	<b>Направление/специальность</b>	27.04.01 Стандартизация и метрология

### Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<p>Произведен анализ рабочего места человека, который будет работать с полученной в магистерской диссертации разработкой. Данная разработка окажет огромную помощь инженерам метрологам при проведении многокомпонентного цветометрического анализа для определения тяжёлых металлов. В работе будет описана разработанная методика и алгоритм, а также полученные результаты. Благодаря данной методике существенно сократится время на определение нескольких составляющих в растворе.</p> <p>Областью применения данной разработки: стандартизация и метрология, аналитическая химия, хемометрика.</p> <p>Рабочее место - рабочий стол, кресло, подставка для ног и персональный компьютер.</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

### Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<b>1. Производственная безопасность</b> 1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения 1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения	<p>В качестве вредных факторов выделены: повышенный уровень шума на рабочем месте, повышенный уровень электромагнитных излучений, недостаточная освещенность рабочей зоны, нервно-психические перегрузки.</p> <p>В качестве опасных вредных факторов выделены: возможность поражения электрическим током.</p> <p>На рабочем месте, оборудованном ПК, отсутствуют источники механической и термической опасности. В компании регулярно проводятся меры по электробезопасности.</p>
<b>2. Экологическая безопасность:</b>	Деятельность не связана с производством, поэтому влияние на окружающую среду минимально. Рассмотрена утилизация бытовых отходов (лампы).
<b>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b>	Наиболее типичной ЧС является возникновение пожара.
<b>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b>	<p>Компоновка рабочей зоны, а также параметры, рассмотренные в данном пункте, соответствуют нормам. Для рассмотрения использовалась НТД:</p> <p>– ГОСТ 12.2.032-78 «ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования».</p>

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	01.03.2018
-------------------------------------------------------------	------------

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ОКД ИШНКБ	И. И. Авдеева			01.03.2018

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
8ГМ61	В. И. Вольф		01.03.2018



**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа ОАР

Направление подготовки – Стандартизация и метрология

Уровень образования Магистратура

Отделение школы (НОЦ) ИШИТР

Период выполнения 2016-2018 учебные года

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН**  
**выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполнения работы:

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
19.10.2016	Однокомпонентный цифровой цветометрический анализ	
12.11.2016	Многокомпонентный цифровой цветометрический анализ	
26.02.2017	Выбор цветометрического аналитического реагента	
15.03.2017	Выбор алгоритма обработки многомерных данных	
03.04.2017	Методика одновременного определения кобальта и никеля	
17.04.2017	Программное обеспечение для реализации разработанных алгоритмов многокомпонентного анализа	
13.09.2017	Экспериментальные исследования методики многокомпонентного анализа	
23.01.2018	Анализ полученных в ходе выполнения задания результатов	
18.02.2018	Социальная ответственность	
15.03.2018	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	
27.04.2018	Оформление графического материала	
19.05.2019	Оформление расчетно-пояснительной записки	

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. СУМ	С.В. Муравьев	Доктор техн. наук, профессор		

**СОГЛАСОВАНО:**

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	А. И. Заревич	Канд. техн. наук		

## Реферат

Выпускная квалификационная работа 111 с., 16 рис., 29 табл., 64 источника, 1 приложение.

Ключевые слова: полиметакрилатная матрица, цветометрический анализ, хемометрический метод, оптод.

Цель работы – разработка методики многокомпонентного анализа на базе полимерных оптодов с применением хемометрических алгоритмов.

В процессе исследования проводился многокомпонентный цифровой цветометрический анализ, углубленное ознакомление с программным обеспечением для реализации разработанных алгоритмов, кроме того, провели экспериментальные исследования методики многокомпонентного анализа.

В результате исследования были созданы экспериментальные образцы оптодов на основе ПММ. Была исследована возможность одновременного определения нескольких веществ методом ЦЦА на базе ПММ. Разработано программное обеспечение для обработки многомерных данных на основе метода проекций на латентные структуры и алгоритма SIMPLS. Для реализации разработанных методик был создан прототип прибора – мобильного ЦЦ-анализатора – с необходимым программным обеспечением.

Степень внедрения: результаты исследований использованы при выполнении проекта, поддержанного Российским научным фондом (грант 14-19-00926).

Область применения: метрология, аналитическая химия, хемометрика.

Экономическая эффективность/значимость работы: данная разработка ресурсосберегающая, бюджетно и экономически эффективная для внедрения на предприятии. После внедрения данной разработки на предприятии повысится продуктивность работы, сократится время, затрачиваемое на обработку результатов, а так же появится возможность сократить рабочий день сотрудника или поручение ему дополнительных обязанностей, что тоже существенно повысит как показатели предприятия, так и сотрудника.

## Определения

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

**полиметакрилатная матрица (ПММ):** это специально созданный прозрачный полимерный материал, содержащий функциональные группы, которые обеспечивают возможность извлекать как реагент из растворов, так и определяемое вещество из анализируемого объекта.

**государственный стандартный образец (ГСО):** это стандартный образец, параметры качества которого регламентируются фармакопейной статьей, утвержденной в установленном порядке. В анализе готовых лекарственных форм могут использоваться рабочие стандартные образцы (РСО) лекарственных веществ (субстанций).

**строки матрицы счетов Т:** это координаты образцов смесей в новой системе координат; ее столбцы ортогональны и содержат проекции данных (образцов смесей) на ГК.

**матрица нагрузок Р:** это матрица перехода от исходного пространства к пространству главных компонент.

## Сокращения

Данный подраздел содержит перечень условных обозначений, символов, сокращений, применяемых в выпускной работе:

ЦЦА – цифровой цветометрический анализатор;

PLS– метода проекции на латентные структуры;

МРА – многомерный регрессионный анализ;

МГК – метод главных компонент;

РГК – регрессии на главные компоненты;

ТФС – метод твердофазной спектрофотометрии;

КЦЩ – калибровочная цветометрическая шкала;

ПЦШ – проверочная цветометрическая шкала;

ГК – главные компоненты.

### **Нормативные ссылки**

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГОСТ Р 8.563-2009. Методики (методы) измерений.
2. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.– Взамен ГОСТ 12.1.005-76; введ. 1989-01-01. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1989.
3. ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.
4. ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

## Оглавление

Введение	15
1 Методика многокомпонентного анализа на базе полимерных оптодов с применением хеометрических алгоритмов	17
1.1 Однокомпонентный цифровой цветометрический анализ	17
1.2 Многокомпонентный цифровой цветометрический анализ	18
1.2.1 Выбор цветометрического аналитического реагента	19
1.2.2 Выбор алгоритма обработки многомерных данных	19
1.2.3 Методика одновременного определения кобальта и никеля	28
2 Программное обеспечение для реализации разработанных алгоритмов многокомпонентного анализа	33
3 Экспериментальные исследования методики многокомпонентного анализа	36
3.1 Одновременное определение кобальта и никеля в воде реки Томь	36
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	53
4.1 Потенциальные потребители результатов исследования	53
4.2 SWOT- анализ	54
4.3 Структура работ в рамках научного исследования	58
4.4 Определение трудоемкости выполнения работ	59
4.5 Составление графика проведения научного исследования	60
4.6 Определение бюджета научно-технического исследования	63
4.7 Определение эффективности исследования	70
5 Социальная ответственность	73
5.1 Анализ выявленных вредных факторов рабочего помещения	74
5.2 Анализ выявленных опасных факторов рабочего помещения	80
5.3 Экологическая безопасность	83
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	84
5.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	85
Заключение	87
Список использованных источников	89



## **Введение**

В исследуемых объектах чаще всего тяжелые металлы присутствуют не индивидуально, а сразу группой из нескольких химических элементов. Именно поэтому нужно применять методы многокомпонентного анализа вместо нахождения каждого компонента поочередно. При однокомпонентном определении, как правило, низкая селективность, а также необходимы значительные временные затраты.

Одновременное определение содержания нескольких веществ в анализируемой пробе позволяет повысить производительность и расширить номенклатуру выполняемых анализов, которых требуется все больше для обеспечения надлежащего качества промышленного сырья и продукции в самых различных отраслях, повышения эффективности и качества сельскохозяйственного производства, решения экологических проблем.

Многокомпонентный анализ требует применения различных хемометрических методов обработки многомерных данных, которые в случае спектрофотометрического или цветометрического определения содержат информацию о различиях во взаимодействии аналитов с групповым аналитическим реагентом. Например, для одновременного спектрофотометрического определения кобальта, никеля и меди можно использовать такие групповые реагенты как: 4-(2-пиридилазо) резорцин (ПАР), 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) или диэтилдитиокарбамат натрия.

Спектрофотометрическое многокомпонентное определение получило достаточно широкое распространение, хотя и приводит к достаточно большим затратам времени на анализ. Цветометрическое многокомпонентное определение практически не используется, т.к. считается, что оно не позволяет создать достаточно информативный набор исходных данных для эффективного применения хемометрических методов. Однако, преодоление этого недостатка возможно, как показали исследования авторов проекта.

На третьем этапе работы разработана методика многокомпонентного цифрового цветометрического анализа (ЦЦА) с использованием метода

проекции на латентные структуры (PLS) для обработки многомерных данных. Методика апробирована при одновременном определении кобальта Co (II) и никеля Ni (II) в пробах воды, взятых в воде реки Томь, в водопроводной воде и в сточной воде одного из машиностроительных предприятий г. Томска, с помощью группового реагента ПАН, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу.



# **1 Методика многокомпонентного анализа на базе полимерных оптодов с применением хеометрических алгоритмов**

## **1.1 Однокомпонентный цифровой цветометрический анализ**

Ранее был разработан однокомпонентный вариант аналитического метода ЦЦА и создан прототип цифрового цветометрического анализатора (ЦЦ-анализатора).

Первичным измерительным преобразователем при проведении ЦЦА является полимерный оптод, представляющий собой полиметакрилатной матрицу с иммобилизованным в нее аналитическим реагентом. Была разработана процедура и специальная установка, осуществляющие радикальную блочную полимеризацию метакриловых мономеров с целью синтеза ПММ в виде прозрачной пластины толщиной 0,5 мм, из которой вырезаются образцы нужного размера.

Физическая иммобилизация аналитических реагентов в ПММ осуществляется путем их сорбции из водных, водно-органических или органических растворов реагентов. Это обеспечивает близость оптико-химических свойств, свободных и иммобилизованных реагентов. Измеряемой величиной (аналитическим сигналом) является изменение цвета ПММ и/или его интенсивности после контакта с определяемым веществом.

Для проведения ЦЦА строили цветометрическую шкалу (ЦШ), представляющую собой набор опорных цветных образцов, светлота которых соответствует известным значениям концентрации определяемого компонента  $C_k$ , ( $k = 1, \dots, m$ , где  $m$  – количество опорных образцов). Известные значения формировали приготовлением из государственного стандартного образца растворов с заданными концентрациями исследуемого вещества, затем помещали в них оптоды. В результате контакта оптоды приобретали окраску в зависимости от концентрации определяемого компонента. Затем измеряли их RGB координаты, которые ставились в соответствие заданным концентрациям.

Полученной ЦШ соответствует градуировочная зависимость, которая обычно аппроксимируется уравнением прямой линии:

$$dE = bC_x + a, \quad (1)$$

где  $C_x$  – концентрация аналита,  $a$  и  $b$  – коэффициенты линейной аппроксимации.

Цветовое различие  $dE$  определяется по формуле:

$$dE = \sqrt{\Delta R^2 + \Delta G^2 + \Delta B^2}, \quad (2)$$

где  $\Delta R = R - R_0$ ,  $\Delta G = G - G_0$ ,

$\Delta B = B - B_0$  – изменения координат цвета в системе RGB;

$R, G, B$  – координаты цвета ПММ после контакта с раствором, содержащим определяемый компонент;

$R_0, G_0, B_0$  – координаты цвета ПММ после ее контакта с раствором сравнения.

При определении оптод с иммобилизованным реагентом выдерживается в анализируемой пробе; определяются его RGB координаты; содержание  $C_x$  исследуемого вещества в пробе рассчитывается из уравнения аппроксимации (1) при известных коэффициентах  $a$  и  $b$ .

## 1.2 Многокомпонентный цифровой цветометрический анализ

Распространение ЦЦА на случай одновременного определения нескольких аналитов требует решения следующих задач:

- выбор подходящего цветометрического аналитического реагента, обладающего чувствительностью к нескольким определяемым веществам;
- выбор/разработка подходящего алгоритма, обеспечивающего обработку многомерных данных, представляющих аналитические цветометрические сигналы;
- разработка методики цифрового цветометрического многокомпонентного анализа на примере определения кобальта и никеля в водах;
- проверка методики при экспериментальном определении.

### **1.2.1 Выбор цветометрического аналитического реагента**

Для количественного определения содержаний тяжелых металлов в объектах разной природы была использована полиметакрилатная матрица с иммобилизованным реагентом. Полимерная матрица с иммобилизованным реагентом может быть использована в качестве распознающего элемента в различных вариантах оптических методов анализа. В качестве органического реагента выбран ПАН, являющийся одним из лучших по чувствительности реагентов класса гетероциклических азосоединений для определения тяжелых металлов. Для иммобилизации ПАН предложено использовать ПММ, в которой ПАН сохраняет свои аналитические свойства.

В ходе исследований на этапах 1 и 2 проекта было показано, что система ПММ-ПАН может быть использована для разработки колориметрического сенсора для определения суммы тяжелых металлов в водных объектах, так как в диапазоне рН от 5 до 7 металлы образуют с ПАН окрашенные комплексные соединения с близкими спектрофотометрическими характеристиками. Однако создание индивидуальных колориметрических сенсоров высокой селективности является слишком трудной задачей, для решения которой чаще всего используют методы разделения и маскирования, являющиеся достаточно трудоемкими процессами. Альтернативным вариантом является использование матрицы (набора) малоселективных сенсоров с последующей обработкой данных известными хемометрическими методами, которые позволяют устранить основной недостаток – низкую селективность, связанную с наложением спектров и взаимодействием компонентов.

### **1.2.2 Выбор алгоритма обработки многомерных данных**

Анализ многомерных данных является предметом хемометрики и применяется для моделирования многомерных (многофакторных) данных. Он основан на применении проекционных математических методов, которые позволяют выделить в больших массивах данных скрытые переменные и проанализировать существующие между ними связи.

Известно, что градуировочная характеристика некоторого средства или метода измерений описывается зависимостью

$$Y = f(X), \quad (3)$$

где  $Y$  – результат (показание) средства измерения (зависимая переменная);

$X$  – измеряемая величина (независимая переменная).

Предметом данной работы является косвенное химическое измерение, где  $Y$  представляет собой результат вычисления концентрации;

$X$  – значение аналитического сигнала.

В случае однокомпонентного измерения концентрации (определения), функция  $f$  в выражении (3), как правило, аппроксимируется простым связывающим скалярные величины  $x$  и  $y$  линейным уравнением (регрессией)

$$y = bx + a.$$

Тогда вычисление значения неизвестной концентрации  $y$  при найденных в процессе калибровки (градуировки) значениях коэффициентов  $a$  и  $b$  не вызывает затруднений.

В случае многокомпонентного определения переменные в выражении (3) становятся многомерными и имеют матричную форму представления. Задача многомерного регрессионного анализа (МРА) заключается в нахождении связи между двумя массивами данных  $X$  и  $Y$  и описывается уравнением линейной регрессии

$$Y = XB + E, \quad (4)$$

где  $Y$  – матрица концентраций (например, смесей аналитов);

$X$  – матрица (экспериментальных) значений аналитического сигнала (например, спектры смесей);

$E$  – матрица остатков (погрешности, неопределенности, шум).

Основу многих современных методов МРА составляет метод главных компонент, при котором исходное матричное представление  $X$  разлагается в произведение двух матриц  $T$  и  $P$ :

$$X = TP^t + E, \quad (5)$$

где матрица счетов (scores)  $T$  и матрица нагрузок (loadings)  $P$  определяют новое оптимальное пространство главных компонент для моделирования внутренней структуры исходных данных  $X$ .

МГК лежит в основе получившего распространение в хемометрике метода регрессии на главные компоненты. РГК можно рассматривать как двухэтапную процедуру: с помощью МГК преобразуется матрица  $X$ , а получившаяся матрица счетов  $T$  непосредственно используется в модели классической множественной регрессии. Однако недостаток метода заключается в том, что пространство ГК не учитывает структуры матрицы откликов  $Y$  и связи между  $X$  и  $Y$ .

Для устранения этого недостатка был разработан метод проекций на латентные структуры. Так же как и в МГК, в ПЛС проводится одновременная декомпозиция матриц  $X$  и  $Y$ , согласно формулам:

$$X = TP^t + E_x, \quad (6)$$

$$Y = UQ^t + E_y, \quad (7)$$

где две матрицы счетов  $T$  и  $U$  являются проекциями  $X$ ;

две матрицы нагрузок  $P$  и  $Q$  являются проекциями  $Y$  на PLS компоненты;

$E_x$  и  $E_y$  – соответствующие матрицы остатков.

Декомпозиция матриц  $X$  и  $Y$  осуществляется таким образом, чтобы максимизировать ковариацию между ними или, что то же самое,  $\text{cov}(T, U)$ .

PLS пространство создается при одновременном участии двух переменных  $X$  и  $Y$  с целью моделирования той структуры (информации) в  $X$ , которая сильнее коррелирует с  $Y$ . Например, спектральные полосы в  $X$ , отвечающие за концентрации аналитов, заданные в  $Y$ , получают в модели больший вес. За это отвечает матрица  $W$  взвешенных нагрузок (loading weights).

Реализующие ПЛС алгоритмы обеспечивают нахождение оценок счетов и нагрузок  $T$ ,  $U$ ,  $P$  и  $Q$  путем итерационного улучшения модели в виде

линейной регрессии между  $X$  и  $Y$  вида  $Y = XB + B_0$ . ПЛС-регрессия состоит из двух этапов:

- калибровка (построение модели), т.е. вычисление коэффициентов регрессии по формуле (8);

$$B = W(P^t W)^{-1} Q^t, \quad (8)$$

для известных  $X_{cal}$  и  $Y_{cal}$  и

- предсказание отклика для проверочного ( $\hat{Y} = T_{new}B$ ) или нового (исследуемого) ( $\hat{Y} = X_{new}B$ ) набора исходных данных.

Проверка модели служит для определения числа PLS компонент и оценки ее предсказательной способности. Она проводится с помощью достаточно представительных проверочных (тестовых) данных того же диапазона и того же качества, что и калибровочные (обучающие) данные. Количественным критерием качества модели служит стандартное отклонение (СКО) предсказанного  $\hat{Y}_{cal}$  от известного  $Y_{cal}$  значения. Другим показателем качества регрессии является также коэффициент корреляции  $R^2$  между  $\hat{Y}_{cal}$  и  $Y_{cal}$ . Данные для расчета этих показателей берутся из матриц остатков  $E$ .

Существует два варианта метода: ПЛС1 и ПЛС2: первый для каждого из анализов строит индивидуальное проекционное подпространство, а второй – единое проекционное пространство для всех анализов. Универсальных рекомендаций по выбору конкретного варианта не существует. Известные алгоритмы, реализующие метод ПЛС, обычно допускают применение обоих подходов.

Наиболее распространенными алгоритмами для ПЛС являются NIPALS и SIMPLS. Оба алгоритма определяют одну PLS компоненту за один проход. Однако, SIMPLS избегает разбиения наборов данных и построения матриц пониженной размерности, вместо чего использует сингулярное разложение перекрестного произведения  $S = X^t Y$  матриц  $X$  и  $Y$ , что позволят упростить расчет коэффициентов регрессии в соответствии с формулой

$$B = W T^t Y. \quad (9)$$

В качестве алгоритма обработки многомерных данных при многокомпонентном определении был выбран SIMPLS.

Формальное описание алгоритма SIMPLS, адаптированного для проведения многокомпонентного ЦЦА, имеет приведенный ниже вид.

Алгоритм SIMPLS для обработки аналитических сигналов оптодов

**Вход:**

$X_{\text{cal}} = [x_{ij}^{\text{cal}}]$ : ( $l \times m$ ) матрица значений аналитического сигнала калибровочных оптодов

$l$ : число калибровочных смесей (= оптодов) с заданными модельными концентрациями

$m$ : число значений аналитического сигнала калибровочного оптода

$Y_{\text{cal}} = [C_{ij}^{\text{cal}}]$ : ( $l \times p$ ) матрица концентраций калибровочных оптодов

$p$ : число совместно определяемых аналитов

$X = [x_{ij}]$ : ( $n \times m$ ) матрица значений аналитического сигнала исследуемых оптодов

$n$ : число исследуемых оптодов

$n_{\text{comp}} \leftarrow N$ : число PLS компонент ( $N$  – произвольное натуральное число, например, 2)

**Выход:**

$Y = [C_{ij}]$ : концентрации исследуемых оптодов

**Пусть:**

$Y_{\text{cal}} = [C_{ij}^{\text{cal}}]$ : ( $l \times p$ ) матрица предсказанных концентраций калибровочных оптодов

$P$ : матрица предсказанных нагрузок

$T$ : матрица предсказанных счетов

$B$ : матрица коэффициентов регрессии

$S$ : матрица перекрестного произведения матриц  $X_{\text{cal}}^{\circ}$  и  $Y_{\text{cal}}^{\circ}$

$U$ : матрица счетов как сингулярного разложения матрицы  $S$

$W$ : диагональная матрица весов

$S_{\text{cal}}$ : СКО предсказанных концентраций калибровочных оптодов

[усреднение значений по столбцам  $X_{\text{cal}}$  и  $Y_{\text{cal}}$ ]

$$1: \bar{x}_j^{\text{cal}} \leftarrow \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l x_{ij}^{\text{cal}}, j = 1, \dots, m; \bar{y}_j^{\text{cal}} \leftarrow \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l C_{ij}^{\text{cal}}, j = 1, \dots, p$$

[центрирование значений  $X_{\text{cal}}$  и  $Y_{\text{cal}}$ ]

$$2: X_{\text{cal}}^{\circ} \leftarrow X_{\text{cal}} - \bar{X}_{\text{cal}}; Y_{\text{cal}}^{\circ} \leftarrow Y_{\text{cal}} - \bar{Y}_{\text{cal}}$$

[нахождение коэффициентов регрессии]

$$3: S \leftarrow (X_{\text{cal}}^{\circ})^T Y_{\text{cal}}^{\circ} \quad [\text{инициализация матрицы } S]$$

$$4: P \leftarrow 0 \quad [\text{инициализация матрицы } P]$$

5: **for**  $k = 1$  **to**  $n_{\text{comp}}$  **do**

$$6: U \leftarrow \text{svd} (S - P_{k-1}(P_{k-1}^T P_{k-1})^{-1} P_{k-1}^T S) \quad [\text{сингулярное разложение матрицы } S]$$

$$7: w_k \leftarrow u_{11} \quad [\text{формирование матрицы } W]$$

$$8: t_k \leftarrow X_{\text{cal}}^{\circ} w_k \quad [\text{формирование матрицы } T]$$

$$9: p_k \leftarrow (X_{\text{cal}}^{\circ})^T t_k \quad [\text{формирование матрицы } P]$$

**end for**

$$10: B \leftarrow W T^T Y_{\text{cal}}^{\circ} \quad [\text{вычисление коэффициентов регрессии}]$$

[проверка качества калибровки]

$$11: Y_{\text{cal}} \leftarrow X_{\text{cal}} B \quad [\text{предсказанные концентрации калибровочных оптодов}]$$

12: **for**  $j = 1$  **to**  $p$  **do** [вычисление  $S_{\text{cal}}$  для каждого из  $p$  аналитов]

$$13: S_{\text{cal}}(j) \leftarrow \sqrt{\frac{1}{l-1} \sum_{i=1}^l (C_{ij}^{\text{cal}} - C_{ij}^{\text{cal}})^2}$$

**end for**

$$14: Y \leftarrow X B: \quad [\text{вычисление концентраций исследуемых оптодов}]$$

---

Была использована реализующая алгоритм функция `plsregress()` в среде Matlab R2015. Функция вызывалась со следующими параметрами:

$$[P, T, B, S_{\text{cal}}] = \text{plsregress} (X_{\text{cal}}, Y_{\text{cal}}, n_{\text{comp}}).$$



Оптимальное число PLS компонент  $n_{\text{comp}}$  выбиралось путем анализа зависимости критерия  $S_{\text{cal}}$  для каждого из  $p$  аналитов от числа PLS компонент. Эту зависимость можно представлять в графическом или табличном виде. Если при меньшем значении числа PLS компонент остается постоянным или незначительно увеличивается, количество PLS компонент уменьшали и повторяли расчеты.

Все экспериментальные определения проводились двумя методами: ЦЦА и (для сравнения) методом ТФС. Форматы и размерности матриц данных для этих методов были различными.

В случае использования метода ТФС  $i$ -ые строки матриц  $X_{\text{cal}}$  и  $X$  содержали значения оптической плотности спектров калибровочных смесей и исследуемых оптодов соответственно и имели вид

$$x_{ij}^{\text{cal}} = \{x_{i1}^{\text{cal}}, x_{i2}^{\text{cal}}, \dots, x_{im}^{\text{cal}}\}, i = 1, \dots, l \text{ и}$$

$$x_{ij} = \{x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im}\}, i = 1, \dots, n$$

Спектр сигнала с выхода спектрофотометра записывался в виде последовательности из 400 дискретных значений, т.е.  $m = 400$ .

В случае использования метода ЦЦА  $i$ -ые строки матриц  $X_{\text{cal}}$  и  $X$  содержали RGB коды цветов калибровочных смесей и исследуемых оптодов соответственно и имели вид

$$x_{ij}^{\text{cal}} = \{R_{i1}^{\text{cal}}, G_{i1}^{\text{cal}}, B_{i1}^{\text{cal}}, R_{i2}^{\text{cal}}, G_{i2}^{\text{cal}}, B_{i2}^{\text{cal}}\}, i = 1, \dots, l \text{ и}$$

$$x_{ij} = \{R_{i1}, G_{i1}, B_{i1}, R_{i2}, G_{i2}, B_{i2}\}, i = 1, \dots, n$$

RGB координаты каждого оптода измеряли с двух сторон, поэтому во всех экспериментах число измерений  $m$  равно 6 ( $m = 2 \cdot 3 = 6$ ).

Ниже приведены примеры матриц данных для одновременного определения кобальта и никеля в водопроводной воде для ЦЦА (таблицы 1-5).

Таблица 1 – Матрица  $X_{cal}$  при определении методом ЦЦА

Номер смеси	Номер значения аналитического сигнала					
	1	2	3	4	5	6 = $m$
	1-ая сторона оптода			2-ая сторона оптода		
	$R_1$	$G_1$	$B_1$	$R_2$	$G_2$	$B_2$
1	151	134	21	150	134	21
2	145	128	35	146	128	35
3	149	131	29	150	132	39
4	146	126	35	145	126	35
5	156	137	43	155	136	39
6	135	120	43	135	120	39
7	135	119	39	136	120	47
8	143	126	35	142	124	29
9	141	121	39	139	120	39
10	140	121	43	140	121	43
11	129	116	43	128	116	39
12	130	114	43	129	114	43
13	130	114	47	130	114	47
14	138	120	35	137	120	39
15	137	119	47	137	119	47
16	129	116	43	127	114	39
17	129	116	43	129	116	43
18	128	113	47	128	113	47
19	136	119	35	135	119	35
20	133	117	47	133	116	47
21	120	110	51	119	108	47
22	119	107	47	121	110	54
23	124	110	51	121	108	47
24	124	110	51	122	108	51
25=1	130	114	35	133	117	35

Таблица 2 – Фрагмент значений оптической плотности матрицы  $X_{cal}$  при определении методом ТФС

№ смеси	Результат измерения длины волны, нм											
	1	2	3	4	5	6	...	396	397	398	399	400
	300	301	302	303	304	305	...	696	697	698	699	700
1	0,879	0,920	0,885	0,921	0,798	0,791	...	0,905	0,91	0,898	0,896	0,819
2	0,861	0,894	0,860	0,897	0,778	0,77	...	0,883	0,891	0,875	0,877	0,799
3	0,836	0,869	0,835	0,872	0,756	0,747	...	0,862	0,866	0,854	0,855	0,777
4	0,813	0,849	0,814	0,850	0,734	0,725	...	0,840	0,848	0,831	0,836	0,756
5	0,792	0,828	0,792	0,830	0,714	0,707	...	0,820	0,828	0,811	0,816	0,738

6	0,775	0,810	0,772	0,813	0,697	0,689	...	0,804	0,811	0,794	0,799	0,720
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
14	0,008	0,009	0,018	0,024	0,019	0,018	...	0,022	0,022	0,018	0,018	0,016
15	0,007	0,009	0,017	0,024	0,019	0,018	...	0,021	0,021	0,017	0,018	0,016
16	0,008	0,008	0,017	0,023	0,019	0,017	...	0,021	0,021	0,017	0,017	0,015
17	0,007	0,008	0,017	0,023	0,018	0,017	...	0,021	0,021	0,017	0,017	0,015
18 = <i>n</i>	0,008	0,008	0,017	0,023	0,018	0,017	...	0,020	0,020	0,016	0,017	0,015

Таблица 3 – Матрица  $Y_{\text{cal}}$  при определении методом ЦЦА и ТФС

Номер смеси	Номер аналита	
	1	2
	Co (II)	Ni (II)
1	0,05	0,02
2	0,05	0,04
3	0,05	0,06
4	0,05	0,08
5	0,05	0,10
6	0,10	0,02
7	0,10	0,04
8	0,10	0,06
9	0,10	0,08
10	0,10	0,10
11	0,15	0,02
12	0,15	0,04
13	0,15	0,06
14	0,15	0,08
15	0,15	0,10
16	0,20	0,02
17	0,20	0,04
18	0,20	0,06
19	0,20	0,08
20	0,20	0,10
21	0,25	0,02
22	0,25	0,04
23	0,25	0,06
24	0,25	0,08
25= <i>l</i>	0,25	0,10

Таблица 4 – Матрица X при определении методом ЦЦА

Номер смеси	Номер значения аналитического сигнала					
	1	2	3	4	5	6
	$R_1$	$G_1$	$B_1$	$R_2$	$G_2$	$B_2$
1	167	151	35	167	150	29
2	167	150	29	165	149	29
3	165	149	29	162	146	35
4	165	149	29	164	149	29
5	163	147	29	167	150	35

Таблица 5 – Матрица X при определении методом ТФС

№ смеси	Результат измерения длины волны, нм											
	1	2	3	4	5	6	...	396	397	398	399	400
	300	301	302	303	304	305	...	696	697	698	699	700
1	0,932	0,904	0,869	0,849	0,83	0,816	...	0,029	0,029	0,029	0,028	0,028
2	0,987	0,956	0,934	0,911	0,888	0,874	...	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011
3	0,96	0,931	0,903	0,886	0,864	0,846	...	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
4	0,976	0,962	0,935	0,91	0,888	0,872	...	0,012	0,011	0,011	0,011	0,011
5	0,912	0,884	0,862	0,836	0,819	0,798	...	0,01	0,01	0,01	0,009	0,009

### 1.2.3 Методика одновременного определения кобальта и никеля

*Реактивы.* Исходный  $1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствор реагента получали растворением точной навески 0,0125 г ПАН в 50 мл этанола. Рабочий водно-этанольный раствор ПАН с концентрацией реагента  $2.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л для иммобилизации готовили 4-кратным разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой в день эксперимента. Исходные растворы металлов (Co и Ni) с содержанием 10 мг/л готовили из ГСО (ЭАА «Экоаналитика») с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>. Рабочие растворы с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных растворов бидистиллированной водой в день эксперимента.

*Получение оптода.* Оптод представляет собой пластину полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН. Иммобилизацию ПАН в полиметакрилатную матрицу проводили сорбцией из раствора в статическом режиме. Для этого полиметакрилатную матрицу перемешивали в течение 5 мин в  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М водно-этанольном растворе ПАН. ПММ в виде

прозрачной пластины толщиной ( $0,60 \pm 0,04$ ) мм получали радикальной блочной полимеризацией. Из исходной пластины вырезали пластины размером  $6,0 \times 8,0$  мм массой около 0,05 г.

*Однокомпонентное определение.* Были построены градуировочные зависимости для раздельного определения кобальта и никеля с использованием ПММ с иммобилизованным ПАН. Параметры градуировок приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Параметры градуировочных зависимостей для раздельного определения кобальта и никеля с использованием полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН

Аналит	Уравнение	$R^2$	Диапазон линейности градуировочной зависимости, мг/л	$c_{\min}$ , мг/л
Co (II)	$A_{620} = 0.03 + 0.40 \cdot C_{Co}$	0.999	0.0 – 0.5	0.03
	$dE = 7 + 292 \cdot C_{Co}$	0.989	0.0 – 0.5	0.05
Ni (II)	$A_{530} = 0.06 + 0.85 \cdot C_{Ni}$	0,982	0.0 – 0.1	0.01
	$dE = 3 + 147 \cdot C_{Ni}$	0.992	0.0 – 0.1	0.01

*Многокомпонентное определение.* На рисунке 1 приведена схема проведения многокомпонентного анализа, состоящего из двух этапов: калибровки и определения.

*Калибровка.* Для одновременного определения кобальта и никеля в пробе методом цифрового цветометрического анализ) готовили калибровочную и проверочную цветометрические шкалы (КЦШ и ПЦШ, соответственно) для заданных соотношений концентраций определяемых металлов в смеси. Каждая шкала содержала 18 опорных оптодов. Для повышения точности вычисления неизвестных концентраций аналитический сигнал с каждого оптода шкалы измеряли с двух сторон.

Результаты измерений аналитического сигнала с оптодов калибровочной шкалы  $X_{cal}$  и  $Y_{cal}$  являлись входными данными для алгоритма SIMPLS, на выходе которого получали коэффициенты регрессии КЦШ  $B$  и СКО

калибровки  $S_{cal}$  для каждого аналита. При неприемлемом значении  $S_{cal}$  число PLS компонент  $n_{comp}$  увеличивалось на единицу и вновь запускался алгоритм SIMPLS. Этот процесс продолжался до получения приемлемого значения  $S_{cal}$ .

Рассчитывали предсказанные концентрации опорных оптодов ПЦШ с известной добавкой  $Y_{add}$  с помощью алгоритма SIMPLS при подобранном ранее числе PLS компонент. Для предсказанных концентраций рассчитывали выраженные в процентах значения правильности калибровки  $\sigma_{cal}$  по формуле

$$\sigma_{cal} = \frac{Y_{add} - (Y_{add} + Y_{cal})}{Y_{cal}} \cdot 100. \quad (10)$$

## Калибровка



Рисунок 1 – Схема проведения многокомпонентного анализа

## Определение

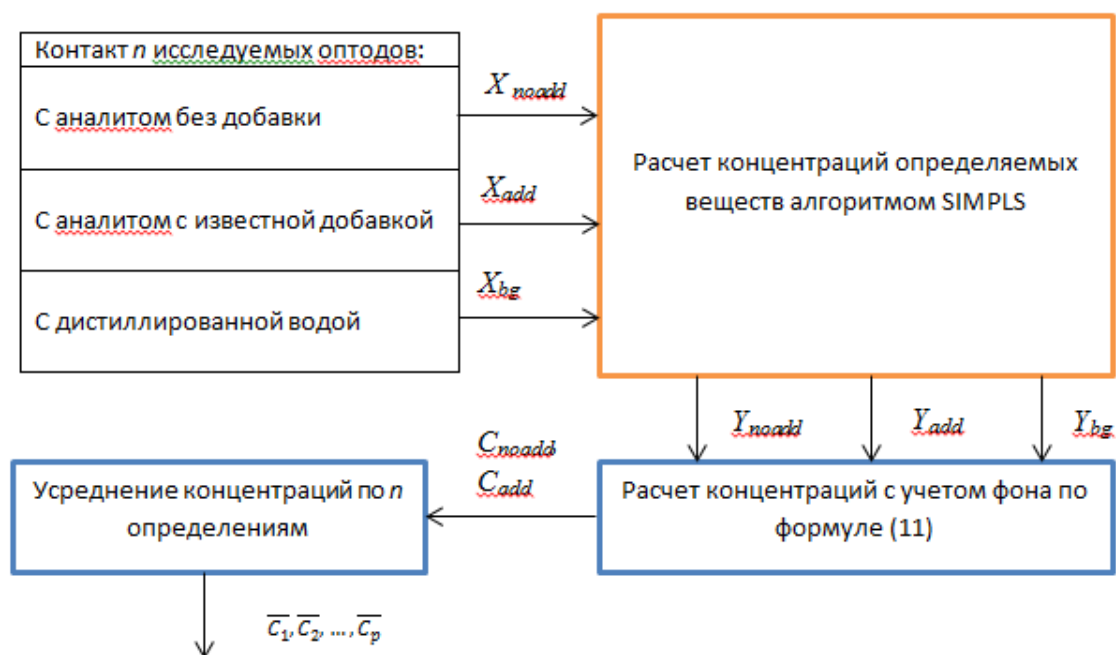


Рисунок 2 – Схема проведения многокомпонентного анализа

*Определение.* Получали исследуемые оптоды (как правило, в количестве  $n = 5$ ) путем приведения в контакт ПММ с иммобилизованным реагентом и исследуемого раствора с аналитом без добавки; с аналитом с известной добавкой и с дистиллированной водой (т.е. с фоном). Измеряли соответствующие аналитические сигналы  $X_{\text{noadd}}$ ,  $X_{\text{add}}$  и  $X_{\text{bg}}$ . Используя алгоритм SIMPLS, получали концентрации ионов исследуемых металлов в пробе, т.е.  $Y_{\text{noadd}}$ ,  $Y_{\text{add}}$  и  $Y_{\text{bg}}$ , соответственно. Вычисляли средние значения концентраций, полученных для дистиллированной воды,  $\bar{Y}_{\text{bg}}$ . Вычисляли концентрации каждого из определяемых металлов без добавки и с добавкой по формулам

$$\begin{aligned} C_{\text{noadd}} &= Y_{\text{noadd}} - \bar{Y}_{\text{bg}} \\ C_{\text{add}} &= Y_{\text{add}} - \bar{Y}_{\text{bg}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Усредненные концентрации по столбцам матрицы  $Y$  принимали за результаты измерений концентраций исследуемых металлов  $C_{\text{Co}}$  и  $C_{\text{Ni}}$ :

$$C_{\text{Co}} = \bar{C}_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{1i}; \quad C_{\text{Ni}} = \bar{C}_2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{2i}. \quad (12)$$

Прецизионность результатов анализа в условиях повторяемости оценивалась как относительное СКО, выраженное в процентах, отдельно для кобальта ( $j = 1$ ) и для никеля ( $j = 2$ ), по формуле:

$$S_r(j) = \frac{1}{\bar{C}_j} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_{ji} - \bar{C}_j)^2} \cdot 100, \quad j = 1, \dots, p, \quad (13)$$

где  $p = 2$ .

Правильность определения металлов  $\sigma$ , выраженную в процентах, также для каждого аналита, оценивали по формуле

$$\sigma = \frac{\bar{C}_j - C_{\text{add}}^j}{C_{\text{add}}^j} \cdot 100, \quad j = 1, \dots, p. \quad (14)$$



## 2 Программное обеспечение для реализации разработанных алгоритмов многокомпонентного анализа

На базе графической среды программирования LabVIEW 2015, разработчиками кафедры СУМ, было разработано ПО, с помощью которого стало возможным реализовывать разработанные методики многокомпонентного анализа для оснащения лабораторного образца мобильного цветометрического комплекса ЦЦА-2.1.

Разработанное ПО функционирует, как составная часть разработанного ранее кафедрой СУМ ПО верхнего уровня и, теперь содержит специальное окно «Многокомпонентный анализ». Для того, чтобы начать работу в программе «Многокомпонентный анализ» следует запустить приложение PLS.exe из папки PLS Application.

Далее на экране появляется основная панель с несколькими функциональными окнами такими, как: «Цветовая шкала»; «Параметры ПЛС»; «Цветовые координаты оптодов»; «Концентрации  $C_x$ , мг/л»; «Сервисные функции». Скриншот основной панели программы «Многокомпонентный анализ» представлен на рисунке 3.

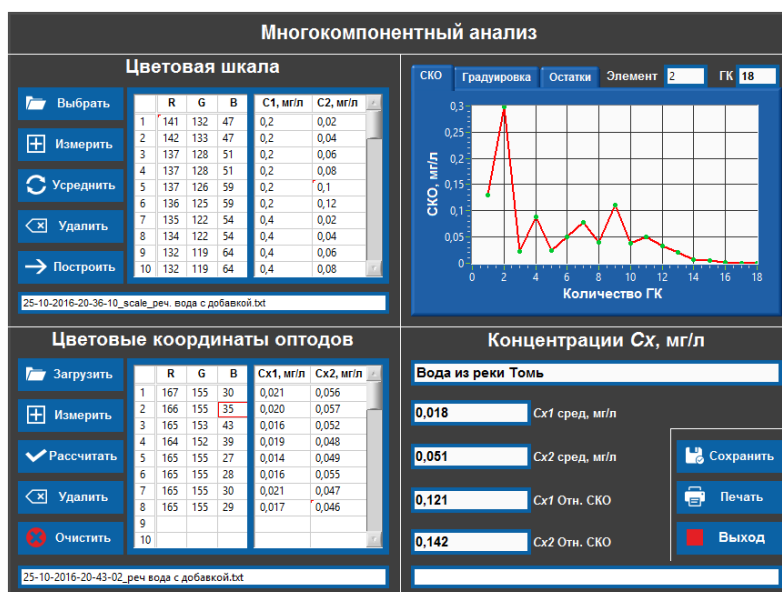


Рисунок 3 – Внешний вид лицевой панели программы  
«Многокомпонентный анализ» при анализе воды из реки Томь

Ввод параметров калибровочной, а также проверочной шкалы осуществляется в окне «Цветовая шкала». Необходимые данные можно ввести с помощью кнопки «Измерить» в окне «Цветовая шкала», где все измеренные RGB-коды цветовых координат будут записываться в соответствующие поля таблицы «RGB».

Вручную можно ввести данные о концентрациях опорных оптодов в поля таблицы «С1, мг/л, С2, мг/л» для первого и второго определяемых веществ, соответственно.

Кроме того, имеющиеся данные можно загрузить из файла, нажав на кнопку «Выбрать». Если появилась необходимость усреднить одноименные значения или же удалить строки, то в окне необходимо нажать на кнопку «Усреднить» или «Удалить».

В окне также есть кнопка «Построить», которая запускает функцию SIMPLS пакета Matlab. Результаты, полученные при расчете регрессионных коэффициентов, отображаются в окне «Параметры ПЛС».

Задать номер аналита и количество PLS компонент можно в специальном поле «ГК». В закладках этого окна имеются графические окна для вывода СКО калибровки в зависимости от числа PLS компонент, градуировочных зависимостей для каждого аналита и графика остатков для каждого опорного оптода.

Благодаря разработанному ПО появилась возможность провести многокомпонентный анализ в интерактивном режиме с многократным запуском алгоритма SIMPLS с целью выбора числа PLS компонент и выполнения этапов калибровки и определения.

Количество PLS компонент для каждого аналита подбирается таким образом, чтобы СКО было минимально, и все точки по возможности лежали на прямой градуировочной зависимости. По графику остатков выбираются

оптоды, которые следует удалить из опорного набора из-за больших выбросов (рисунок 4).

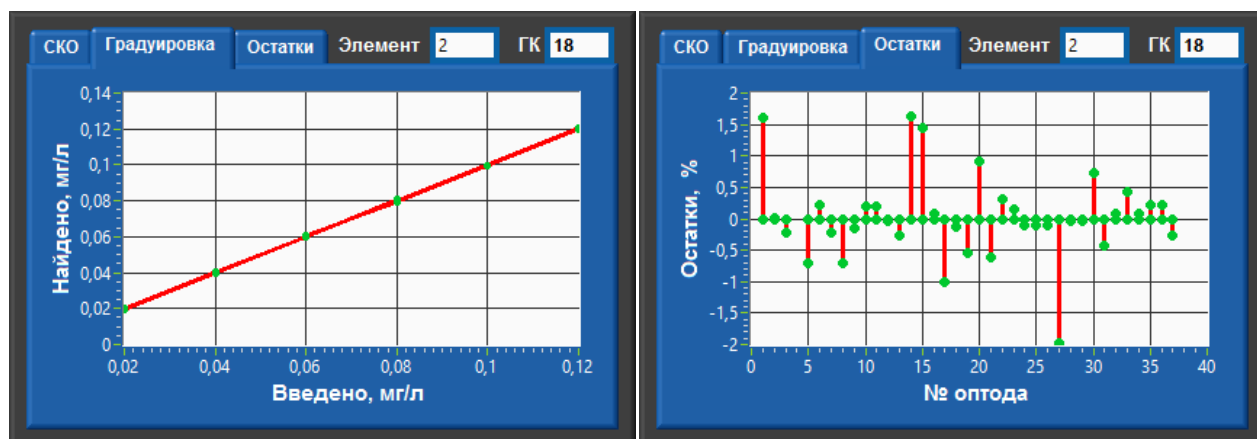


Рисунок 4 – Градуировочная зависимость и график остатков

Цветовые координаты исследуемых оптодов можно ввести путем нажатия кнопки «Загрузить» в окне программы «Цветовые координаты оптодов». А также можно нажать кнопку «Измерить» и определить все цветовые координаты нового исследуемого оптода.

Автоматический расчет концентраций на основе полученных регрессионных коэффициентов можно получить путем нажатия на кнопку «Рассчитать».

В окне «Концентрации  $C_x$ , мг/л» отображаются рассчитанные по полученным значениям концентраций  $C_x$  средняя концентрация и относительное СКО, характеризующее прецизионность, для каждого анализатора.

### **3 Экспериментальные исследования методики многокомпонентного анализа**

Разработанную методику многокомпонентного анализа апробировали при определении Co (II) и Ni (II) при их совместном присутствии в исследуемом растворе. Исследуемым раствором является модельный раствор, полученный добавлением в дистиллированную воду Co (II) и Ni (II) известного содержания.

Результаты, получаемые методом ЦЦА, с использованием ЦЦ-анализатора, сравнивали с результатами применения метода ТФС, с использованием спектрофотометра Shimadzu UV mini-1240, на тех же объектах в тех же условиях. Для этого измеряли оптическую плотность оптодов калибровочных цветометрических шкал, результаты измерений обрабатывали алгоритмом SIMPLS.

При определении содержания Co (II) и Ni (II) методом добавок в модельный раствор вводили известные количества Co (II) и Ni (II). Измеряли аналитический сигнал модельного раствора без добавки и с добавками.

Калибровку методики одновременного определения кобальта и никеля в модельном растворе проводили следующим образом:

- в модельный раствор 25 раз вводили известные количества Co (II) в диапазоне от 0,05 мг/л до 0,25 мг/л и Ni (II) в диапазоне от 0,02 мг/л до 0,10 мг/л в различных пропорциях и получали калибровочную цветометрическую шкалу,
- измеряли аналитический сигнал с оптодов калибровочной цветометрической шкалы.

















#### **3.1 Одновременное определение кобальта и никеля в воде реки Томь**

При единовременном определении кобальта и никеля в модельном растворе методом ЦЦА с помощью алгоритма PLS были подготовлены три калибровочные цветометрические шкалы по 25 оптодов в каждой.

Калибровочные шкалы получали добавлением смеси Со (II) в диапазоне от 0,05 мг/л до 0,25 мг/л и Ni (II) в диапазоне от 0,02 мг/л до 0,10 мг/л в различных пропорциях к модельному раствору.

В таблице 7 приведена калибровочная цветометрическая шкала в зависимости от концентрации добавленных Со (II) и Ni (II) и аналитические сигналы для этих шкал полученные методом ЦЦА, измеренные на одной стороне оптодов.

Таблица 7 – Калибровочная и проверочная цветометрические шкалы для одновременного определения металлов в воде реки Томь

Номер смеси, <i>n</i>	Калибровочная цветометрическая шкала	Концентрации металлов в смеси, мг/л		ЦЦА		
		Со	Ni	Калибровочная шкала		
				R	G	B
1		0,05	0,02	150	134	27
2		0,05	0,04	144	126	38
3		0,05	0,06	145	126	37
4		0,05	0,08	148	129	37
5		0,05	0,10	152	133	36
6		0,10	0,02	134	119	42
7		0,10	0,04	134	118	47
8		0,10	0,06	142	125	40
9		0,10	0,08	142	124	56
10		0,10	0,10	142	123	43
11		0,15	0,02	131	118	39
12		0,15	0,04	133	118	45
13		0,15	0,06	132	116	48
14		0,15	0,08	135	118	41
15		0,15	0,10	138	120	47
16		0,20	0,02	124	112	46

Номер смеси, $n$	Калибровочная цветометрическая шкала	Концентрации металлов в смеси, мг/л		ЦЦА		
				Калибровочная шкала		
		Co	Ni	R	G	B
17		0,20	0,04	125	112	46
18		0,20	0,06	134	119	41
19		0,20	0,08	131	115	44
20		0,20	0,10	132	115	47
21		0,25	0,02	119	108	50
22		0,25	0,04	118	107	54
23		0,25	0,06	120	107	50
24		0,25	0,08	124	109	49
25		0,25	0,10	130	115	44

На рисунке 5 представлен аналитический сигнал для калибровочной шкалы, полученный методом ТФС.

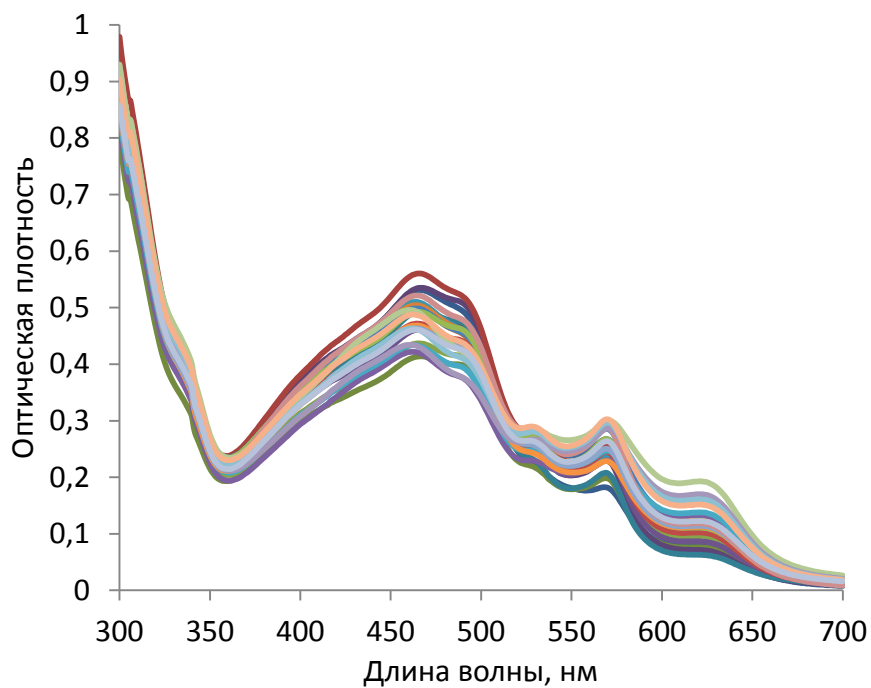


Рисунок 5 – Аналитический сигнал калибровочной шкалы при одновременном определении кобальта и никеля в модельном растворе

Рассчитанные значения СКО и коэффициенты корреляции, приведены в таблице 8 и показывают точность построенной модели.

Таблица 8 – Значения СКО и коэффициенты корреляции в зависимости от количества PLS компонент

Аналитический метод	Количество PLS компонент	СКО $S_{cal}$ , мг/л		Коэффициент корреляции $R$	
		Co (II)	Ni (II)	Co (II)	Ni (II)
ЦЦА	3	0,0036	0,0039	0,923	0,841
	5	0,0018	0,0027	0,946	0,861
ТФС	3	0,0051	0,0063	0,941	0,872
	17	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	0,998	0,996

На рисунке 6 представлена зависимость предсказанных значений калибровочной шкалы Co (II) от заданных концентраций Co (II), полученная методом ЦЦА.

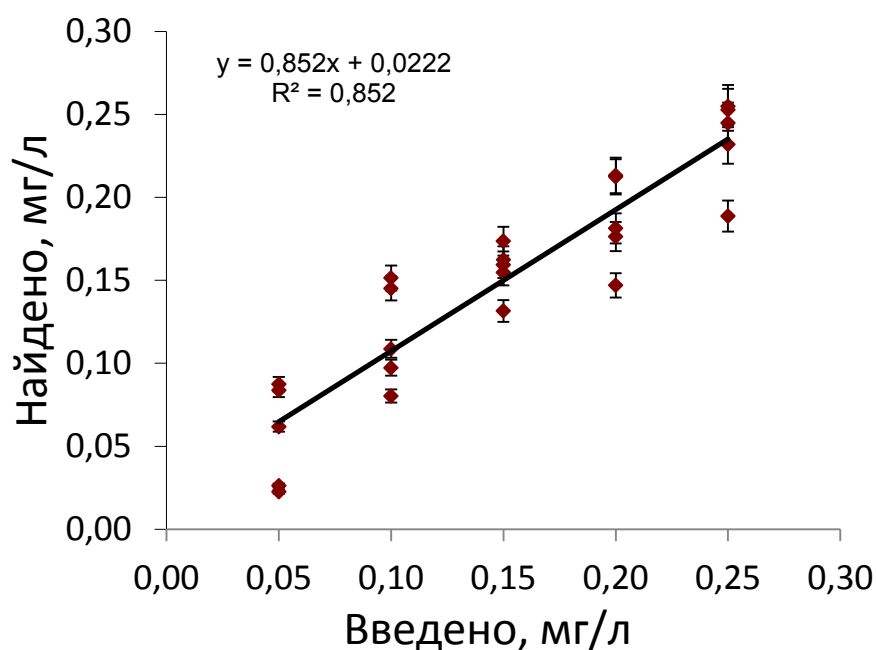


Рисунок 6 – Предсказанные значения калибровочной шкалы Со (II) от заданных концентраций Со (II), полученные методом ЦЦА

На рисунке 7 представлена зависимость предсказанных значений калибровочной шкалы Ni (II) от заданных концентраций Ni (II), полученная методом ЦЦА.

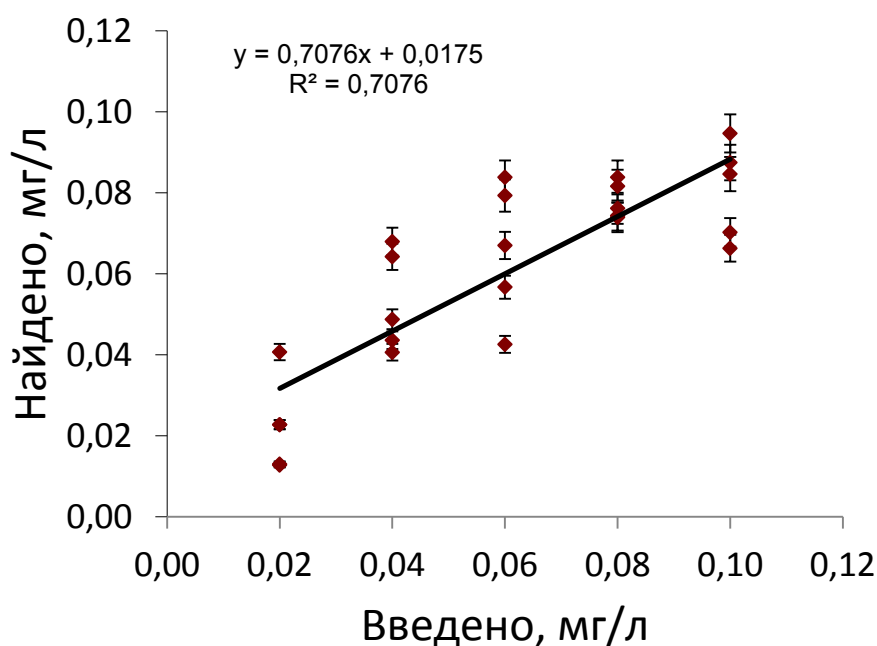


Рисунок 7 – Предсказанные значения калибровочной шкалы Ni (II) от заданных концентраций Ni (II), полученные методом ЦЦА

На рисунке 8 представлена зависимость предсказанных значений калибровочной шкалы Со(II) от заданных концентраций Со(II), полученная методом ТФС.



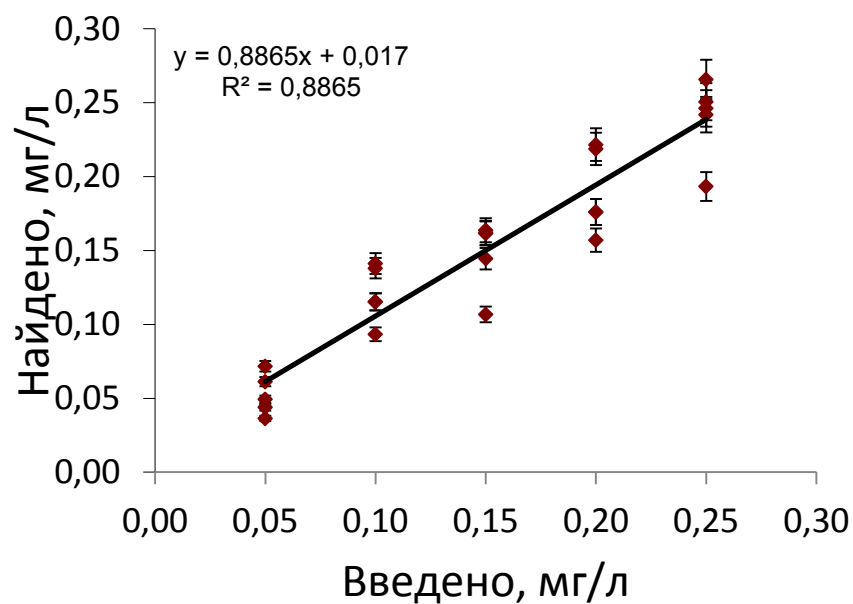


Рисунок 8 – Предсказанные значения калибровочной шкалы Co (II) от заданных концентраций Co (II), полученные методом ТФС.

На рисунке 9 представлена зависимость предсказанных значений калибровочной шкалы Ni (II) от заданных концентраций Ni (II), полученная методом ТФС.

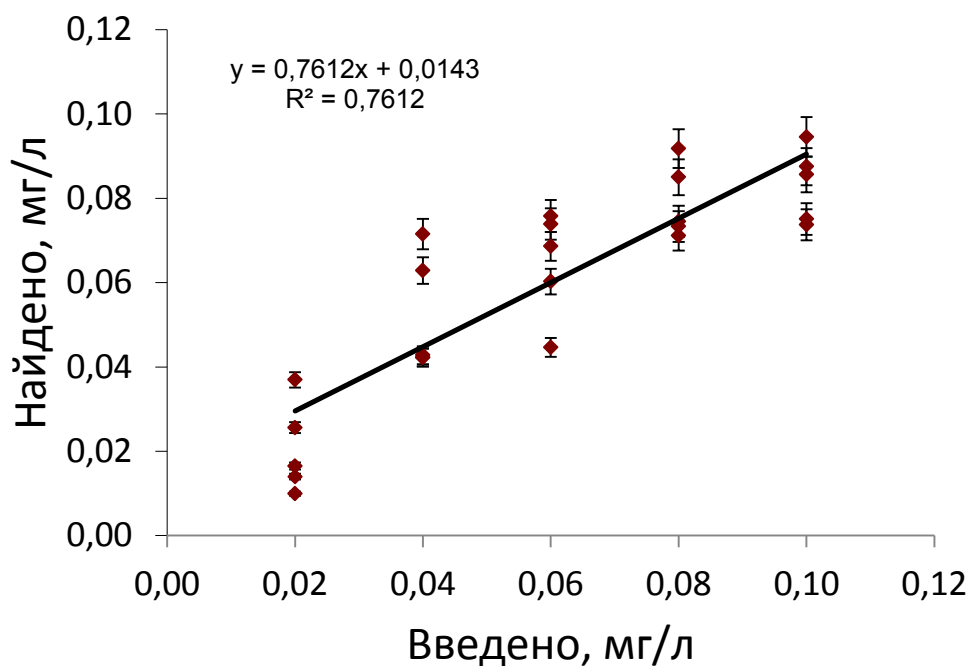


Рисунок 9 – Предсказанные значения калибровочной шкалы Ni (II) от заданных концентраций Ni (II), полученные методом ТФС.

Проанализировав результаты при разном количестве ГК методами ЦЦА и ТФС при трех калибровочных зависимостях, выявили, что оптимальное число ГК методом ЦЦА равно 5ГК, а методом ТФС – 17 ГК. Результаты расчетов предсказанных значений концентраций и соответствующая относительная погрешность предсказания, полученная методами ЦЦА и ТФС при 3 ГК приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Предсказанные значения концентраций и относительная погрешность предсказания методом PLS для определения металлов (ЦЦА 3 ГК), (ТФС 3 ГК)

Номер смеси, <i>n</i>	Введено, мг/л		ЦЦА				ТФС			
			Найдено, мг/л		$\sigma_{cal}$ , %		Найдено, мг/л		$\sigma_{cal}$ , %	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
1	0,05	0,02	0,026	0,013	–48	–35	0,036	0,016	–28	–20
2	0,05	0,04	0,087	0,064	74	60	0,049	0,063	–2	58
3	0,05	0,06	0,084	0,084	68	40	0,072	0,074	44	23
4	0,05	0,08	0,062	0,084	24	5	0,061	0,085	22	6
5	0,05	0,10	0,023	0,066	–54	–34	0,044	0,074	–12	–26
6	0,10	0,02	0,145	0,041	45	105	0,138	0,037	38	85
7	0,10	0,04	0,151	0,068	51	70	0,141	0,072	41	80
8	0,10	0,06	0,097	0,067	–3	12	0,093	0,069	–7	15
9	0,10	0,08	0,08	0,074	–20	–8	0,115	0,092	15	15
10	0,10	0,10	0,109	0,095	9	–5	0,115	0,095	15	–5
11	0,15	0,02	0,162	0,023	8	15	0,144	0,014	–4	–30
12	0,15	0,04	0,155	0,049	3	23	0,164	0,043	9	7
13	0,15	0,06	0,174	0,079	16	32	0,161	0,076	7	27
14	0,15	0,08	0,159	0,082	6	3	0,162	0,075	8	–6
15	0,15	0,10	0,132	0,087	–12	–13	0,107	0,086	–29	–14
16	0,20	0,02	0,213	0,023	6	15	0,219	0,026	9	30
17	0,20	0,04	0,212	0,044	6	10	0,176	0,042	–12	5
18	0,20	0,06	0,147	0,043	–27	–28	0,157	0,045	–22	–25
19	0,20	0,08	0,181	0,076	–10	–5	0,176	0,071	–12	–11
20	0,20	0,10	0,176	0,085	–12	–15	0,222	0,088	11	–12
21	0,25	0,02	0,245	0,013	–2	–35	0,246	0,01	–2	–50
22	0,25	0,04	0,253	0,041	1	3	0,266	0,042	6	5
23	0,25	0,06	0,255	0,057	2	–5	0,251	0,06	0	0
24	0,25	0,08	0,232	0,074	–7	–8	0,242	0,073	–3	–9

Номер смеси, $n$	Введено, мг/л		ЦЦА				ТФС			
			Найдено, мг/л		$\sigma_{cal}$ , %		Найдено, мг/л		$\sigma_{cal}$ , %	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
25	0,25	0,10	0,189	0,07	-24	-30	0,193	0,075	-23	-25

Результаты расчетов предсказанных значений концентраций и соответствующая относительная погрешность предсказания, полученная методом ЦЦА при 5 ГК и методом ТФС при 17 ГК приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Предсказанные значения концентраций и относительная погрешность предсказания методом PLS для определения металлов в воде (ЦЦА 5 ГК), (ТФС 17 ГК)

Номер смеси, $n$	Введено, мг/л		ЦЦА				ТФС			
			Найдено, мг/л		$\sigma_{cal}$ , %		Найдено, мг/л		$\sigma_{cal}$ , %	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
1	0,05	0,02	0,020	0,003	-60	-85	0,048	0,019	-4	-5
2	0,05	0,04	0,076	0,060	52	50	0,044	0,038	-12	-5
3	0,05	0,06	0,046	0,077	-8	28	0,054	0,063	8	5
4	0,05	0,08	0,064	0,076	28	-5	0,050	0,082	0	3
5	0,05	0,1	0,019	0,078	-62	-22	0,052	0,100	4	0
6	0,1	0,02	0,142	0,036	42	80	0,103	0,017	3	-15
7	0,1	0,04	0,135	0,055	35	38	0,105	0,040	5	0
8	0,1	0,06	0,123	0,075	23	25	0,104	0,061	4	2
9	0,1	0,08	0,093	0,077	-7	-4	0,096	0,079	-4	-1
10	0,1	0,1	0,112	0,089	12	-11	0,107	0,097	7	-3
11	0,15	0,02	0,183	0,035	22	75	0,152	0,018	1	-10
12	0,15	0,04	0,151	0,040	1	0	0,142	0,043	-5	7
13	0,15	0,06	0,173	0,082	15	37	0,146	0,063	-3	5
14	0,15	0,08	0,157	0,093	5	16	0,147	0,081	-2	1
15	0,15	0,1	0,132	0,089	-12	-11	0,146	0,098	-3	-2
16	0,2	0,02	0,220	0,028	10	40	0,201	0,023	1	15
17	0,2	0,04	0,208	0,052	4	30	0,207	0,044	3	10
18	0,2	0,06	0,188	0,061	-6	2	0,197	0,060	-2	0
19	0,2	0,08	0,181	0,077	-10	-4	0,201	0,079	1	-1
20	0,2	0,1	0,164	0,083	-18	-17	0,202	0,099	1	-1

Номер смеси, $n$	Введено, мг/л		ЦЦА				ТФС			
			Найдено, мг/л		$\sigma_{cal}, \%$		Найдено, мг/л		$\sigma_{cal}, \%$	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
21	0,25	0,02	0,244	0,007	-2	-65	0,253	0,021	1	5
22	0,25	0,04	0,235	0,041	-6	3	0,241	0,033	-4	-18
23	0,25	0,06	0,250	0,052	0	-13	0,256	0,061	2	2
24	0,25	0,08	0,227	0,066	-9	-18	0,250	0,083	0	4
25	0,25	0,1	0,208	0,069	-17	-31	0,245	0,097	-2	-3

На рисунках 10 и 11 представлены зависимости предсказанных значений калибровочной шкалы Co (II) от заданных концентраций Co (II) и калибровочной шкалы Ni (II) от заданных концентраций Ni (II) соответственно, полученные методом ЦЦА при 5 ГК.

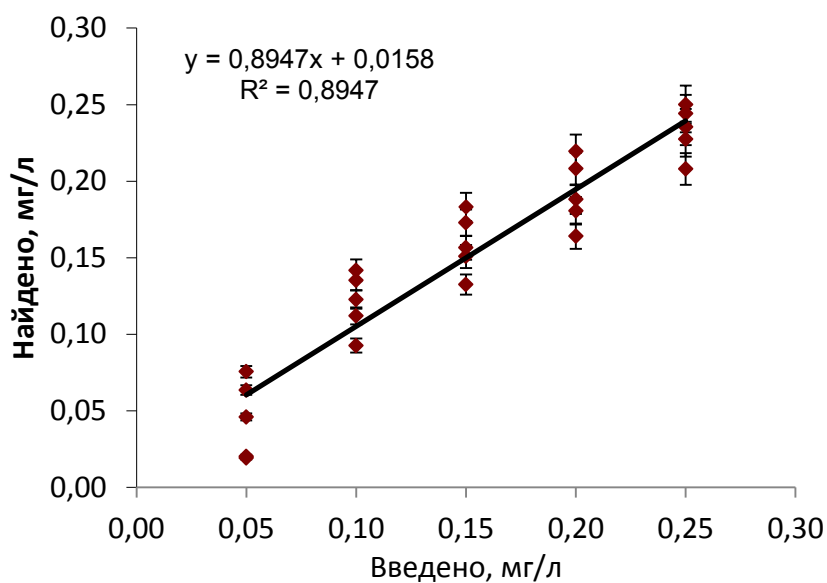


Рисунок 10 – Предсказанные значения калибровочной шкалы Co (II) от заданных концентраций Co (II), полученные методом ЦЦА при 5 ГК

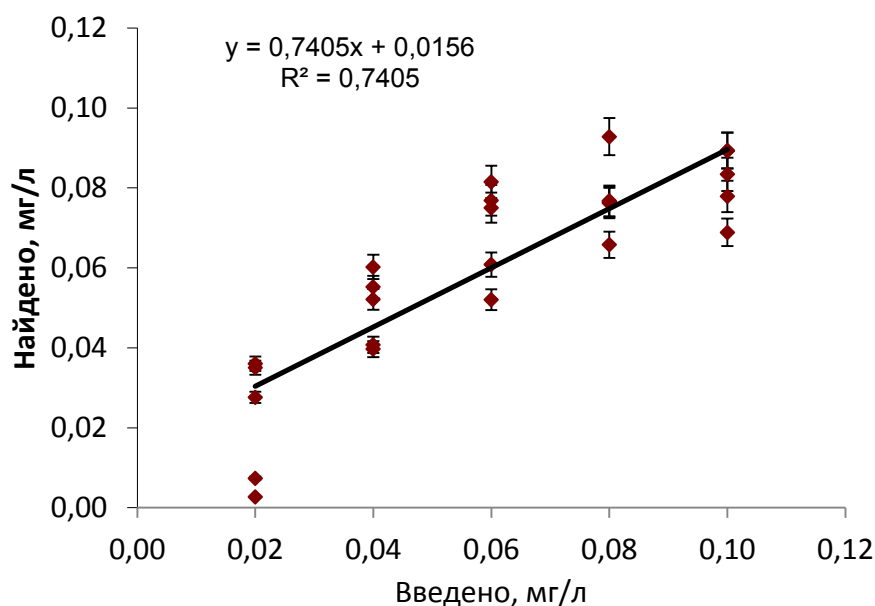


Рисунок 11– Предсказанные значения калибровочной шкалы Ni (II) от заданных концентраций Ni (II), полученные методом ЦЦА при 5 ГК

На рисунках 12 и 13 представлены зависимости предсказанных значений калибровочной шкалы Co (II) от заданных концентраций Co (II) и калибровочной шкалы Ni (II) от заданных концентраций Ni (II) соответственно, полученные методом ТФС при 17 ГК.

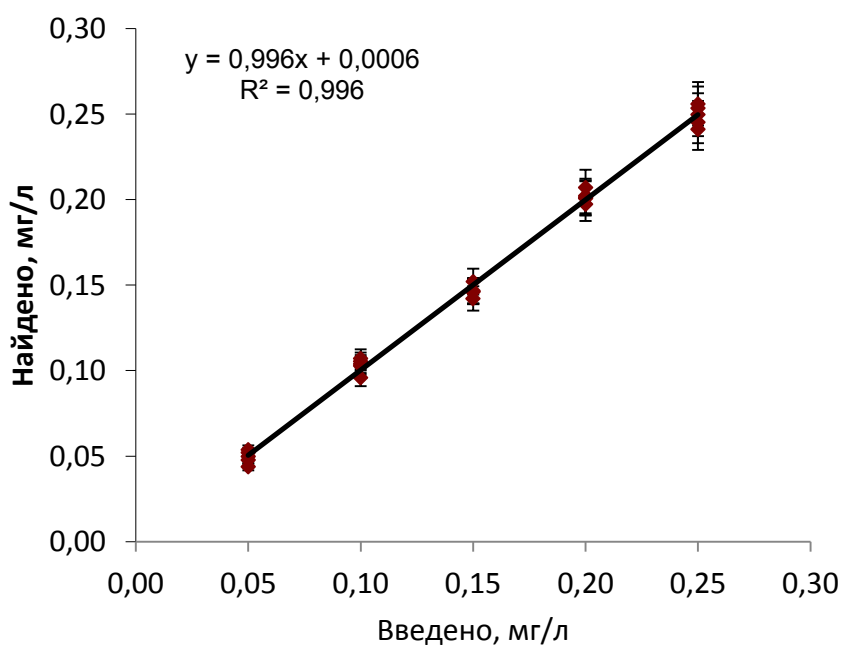


Рисунок 12 – Предсказанные значения калибровочной шкалы Co (II) от заданных концентраций Co (II), полученные методом ТФС при 17 ГК.

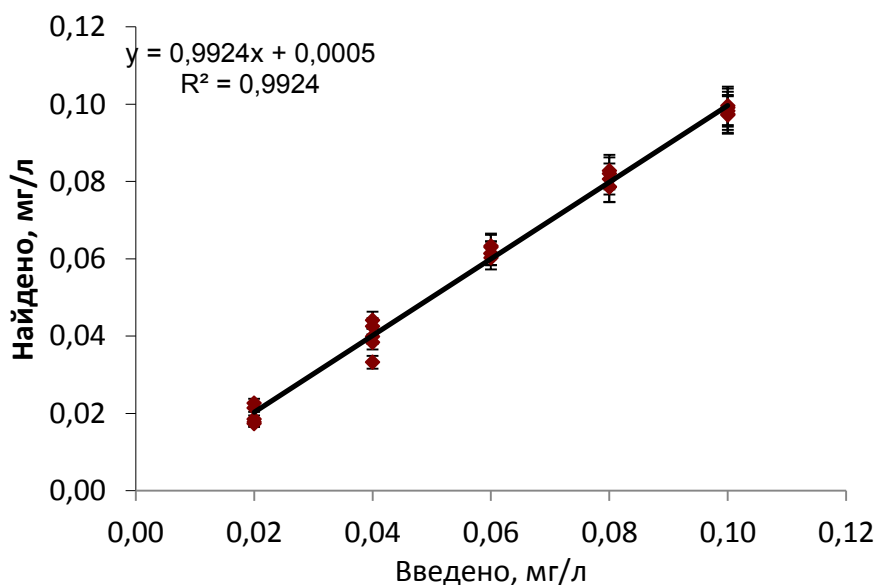


Рисунок 13 – Предсказанные значения калибровочной шкалы Ni (II) от заданных концентраций Ni (II), полученные методом ТФС при 17 ГК

В таблице 10 приведены исследуемые оптоды из них:

- 5 оптодов модельного раствора;
- 5 оптодов модельного раствора с добавлением 0,1 мг/л Со (II) и 0,01 мг/л Ni (II);
- 5 оптодов модельного раствора с добавлением 0,2 мг/л Со (II) и 0,02 мг/л Ni (II);
- 5 оптодов, дистиллированная вода (фон).

На рисунке 12 представлен аналитический сигнал для исследуемых оптодов, полученный методом ТФС. По приведённым в таблицы 10 данным были одновременно определены концентрации кобальта и никеля в модельном растворе алгоритмом PLS. Результаты определения приведены в таблицах 11 и 12.

Таблица 10 – Исследуемые оптоды для одновременного определения металлов в модельном растворе: 1 – фон, 2 – модельный раствор без добавки, 3 – модельный раствор с добавкой 0,1 мг/л Со (II) и 0,01 мг/л Ni (II), 4 – модельный раствор с добавкой 0,2 мг/л Со (II) и 0,02 мг/л Ni (II)





















Исследуемые оптоды				ЦЦА											
				1			2			3			4		
1	2	3	4	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
				18 5	16 7	2 5	16 7	15 1	3 2	14 0	12 7	4 9	13 2	12 0	5 6
				18 9	17 1	2 9	16 5	14 9	2 9	14 3	13 0	4 7	12 9	11 7	5 7
				18 8	17 1	2 5	16 3	14 7	3 2	15 0	13 6	4 3	12 6	11 4	5 7
				19 0	17 2	2 1	16 4	14 9	2 9	14 3	13 0	4 3	12 7	11 6	5 6
				19 0	17 2	2 5	16 7	15 0	3 5	14 1	12 8	5 1	12 7	11 5	5 7

Таблица 11 – Одновременное определение кобальта и никеля методом PLS ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ ) (ЦЦА 3 ГК), (ТФС 3 ГК).

Аналит	Введенная добавка, мг/л	ЦЦА				ТФС			
		Найдено, мг/л	$S_r$ , %	Добавка, мг/л	$\sigma$ , %	Найдено, мг/л	$S_r$	Добавка, мг/л	$\sigma$ , %
Co (II)	0	$0,10 \pm 0,07$	8	—	—	$0,09 \pm 0,07$	36	—	—
	0,1	$0,19 \pm 0,13$	9	0,09	–10	$0,17 \pm 0,12$	48	0,08	–20
	0,2	$0,25 \pm 0,18$	4	0,15	–25	$0,23 \pm 0,16$	23	0,14	–30
Ni (II)	0	$0,020 \pm 0,014$	23	—	—	$0,021 \pm 0,014$	60	—	—
	0,01	$0,033 \pm 0,023$	13	0,013	30	$0,034 \pm 0,024$	81	0,013	30
	0,02	$0,04 \pm 0,03$	10	0,02	0	$0,041 \pm 0,029$	39	0,02	0

Таблица 12 – Одновременное определение кобальта и никеля методом PLS ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ ) (ЦЦА 5 ГК), (ТФС 17 ГК)

Анали	Введенн	ЦЦА	ТФС
-------	---------	-----	-----

Т	ая добавка, мг/л	Найдено, мг/л	$S_r$ , %	Добав ка, мг/л	$\sigma$ , %	Найдено, мг/л	$S_r$ , %	Добав ка, мг/л	$\sigma$ , %
Со (II)	0	$0,10 \pm 0,07$	8	—	—	$0,14 \pm 0,10$	10	—	—
	0,1	$0,18 \pm 0,13$	8	0,08	-20	$0,23 \pm 0,16$	8	0,09	-10
	0,2	$0,24 \pm 0,17$	4	0,14	-30	$0,28 \pm 0,20$	5	0,14	-30
Ni (II)	0	$0,018 \pm 0,013$	30	—	—	$0,019 \pm 0,013$	23	—	—
	0,01	$0,032 \pm 0,023$	14	0,014	40	$0,036 \pm 0,026$	12	0,017	70
	0,02	$0,04 \pm 0,03$	11	0,022	10	$0,05 \pm 0,03$	3	0,031	55

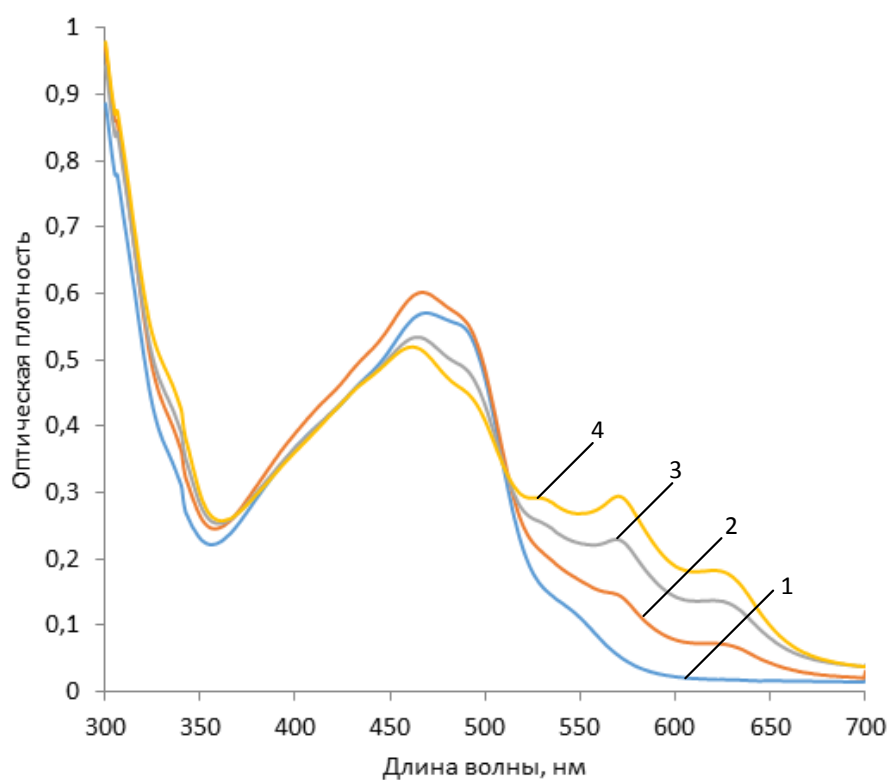


Рисунок 14 – Усреднённый аналитический сигнал объектов: 1 – Фон, 2 – модельный раствор без добавки, 3 – модельный раствор с добавкой 0,1 мг/л Со (II) и 0,01 мг/л Ni (II), 4 – модельный раствор с добавкой 0,2 мг/л Со (II) и 0,02 мг/л Ni (II)



Таким образом, исходя из полученных данных в таблицах 9 и 11, можно определить диапазон определения и предел обнаружения для искомых металлов в модельном растворе методами ЦЦА и ТФС. Результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Диапазоны определения и пределы обнаружения кобальта и никеля в модельном растворе

Аналит	Диапазон определения, мг/л	ЦЦА (3 ГК)	ТФС (3 ГК)	ЦЦА (5 ГК)	ТФС (17 ГК)
		Предел обнаружения, мг/л	Предел обнаружения, мг/л	Предел обнаружения, мг/л	Предел обнаружения, мг/л
Co (II)	от 0 до 0,25	0,06	0,15	0,06	0,19
Ni (II)	от 0 до 0,10	0,05	0,06	0,04	0,08

Результаты анализа необходимого количества оптодов в калибровочной зависимости представлены в таблице 14.

При двадцати оптодах из калибровочной шкалы, указанных в таблице 7, были исключены 3, 8, 13, 18 и 23 смеси. При пятнадцати оптодах из калибровочной шкалы в таблице 7 были исключены 2, 4, 7, 9, 12, 14, 17, 19, 22 и 24 смеси. При двенадцати оптодах из калибровочной шкалы были исключены 2, 4, 7, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 19, 22 и 24 смеси.

Таблица 14 – Результаты анализа количества оптодов в калибровочной шкале

Аналит	Введенна я добавка, мг/л	ЦЦА			
		Найдено, мг/л	$S_r$ , %	Добавк а, мг/л	$\sigma$ , %
25 оптодов					
Co (II)	0	$0,10 \pm 0,07$	8	—	—
	0,1	$0,18 \pm 0,13$	8	0,08	-20
	0,2	$0,24 \pm 0,17$	4	0,14	-30
Ni (II)	0	$0,018 \pm 0,013$	30	—	—
	0,01	$0,032 \pm 0,023$	14	0,014	40
	0,02	$0,04 \pm$	11	0,022	10

Аналит	Введенная добавка, мг/л	ЦЦА			
		Найдено, мг/л	$S_r$ , %	Добавка, мг/л	$\sigma$ , %
			0,03		
20 оптодов					
Co (II)	0	0,10 ± 0,07	8	—	—
	0,1	0,18 ± 0,13	9	0,08	-20
	0,2	0,25 ± 0,17	4	0,15	-25
Ni (II)	0	0,020 ± 0,014	31	—	—
	0,01	0,034 ± 0,024	14	0,014	40
	0,02	0,046 ± 0,032	12	0,026	30
15 оптодов					
Co (II)	0	0,12 ± 0,08	10	—	—
	0,1	0,20 ± 0,14	9	0,08	-20
	0,2	0,26 ± 0,18	5	0,14	-30
Ni (II)	0	0,016 ± 0,011	34	—	—
	0,01	0,029 ± 0,021	14	0,013	30
	0,02	0,039 ± 0,028	12	0,023	15
12 оптодов					
Co (II)	0	0,13 ± 0,09	12	—	—
	0,1	0,21 ± 0,15	9	0,08	-20
	0,2	0,28 ± 0,19	5	0,15	-25
Ni (II)	0	0,017 ± 0,012	32	—	—
	0,01	0,032 ± 0,023	14	0,015	50
	0,02	0,043 ± 0,031	12	0,026	30

Из данных полученных в таблице 14, видно, что оптимальное число оптодов при данном исследовании равно 15. Дальнейшее увеличение исключенных смесей приводит к ухудшению результатов.

Результаты определения  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  при их совместном присутствии в водах, полученные с использованием ЦЦА, показывают, что диапазон определения и предел обнаружения в (3-10) раз ниже, чем те же параметры, достигаемые с использованием ТФС. Однако по показателям правильности и прецизионности результаты ЦЦА сопоставимы с результатами, полученными ТФС. При этом преимуществом использования цветометрического измерения аналитического сигнала является значительно большая экспрессность. Результаты исследований также показывают, что ЦЦА обеспечивает сравнимые с ТФС метрологические характеристики при значительно меньшем (в десятки раз) объеме исходных экспериментальных данных, требуемых для обработки многомерных данных методом ПЛС.



#### **4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

Магистерская диссертация включает в себя лишь аналитический обзор методик многокомпонентного цветометрического анализа для определения тяжёлых металлов, а также использование метода на конкретном примере. Следовательно, исследования, проведенные в рамках написания магистерской диссертации, не несут в себе особых денежных затрат.

Таким образом, в разделе «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» будут рассмотрены лишь некоторые вопросы. Будут определены:

- структура работ в рамках научного исследования;
- трудоемкость выполнения работ;
- график проведения научного исследования;
- бюджет научно-технического исследования (НТИ).

##### **4.1 Потенциальные потребители результатов исследования**

Для полного анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование. В зависимости от категории потребителей необходимо использовать соответствующие критерии сегментирования. Есть большая вероятность, что разработкой данной работы заинтересуется коммерческая организация, именно поэтому критериями сегментирования для нее будет ее месторасположение, отрасль, выпускаемая продукция и размер компании. Из выявленных критериев выбираем два наиболее значимых для рынка, и на их основании строим карту сегментирования рынка (рисунок 15).

		Отрасль			
		Пищевая	Нефтегазовая	Приборно-строительная	Научно-исследовательская
Размер компании	Крупные				
	Средние				
	Мелкие				

Рисунок 15 - Карта сегментирования рынка услуг.

В приведенном примере карты сегментирования показано, какие ниши на рынке не заняты конкурентами или где уровень конкуренции низок. Выбирают, как правило, два-три сегмента, на которые и направляют максимальные усилия и ресурсы предприятия. Как правило, выбирают сегменты со сходными характеристиками, которые будут формировать целевой рынок.

По итогам сегментирования определили основные сегменты рынка, далее необходимо выбрать те сегменты, на которые будем ориентироваться в будущем.

## 4.2 SWOT- анализ

SWOT– Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Таблица 15 – Результаты первого этапа SWOT-анализа.

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта:	Слабые стороны научно-исследовательского проекта:
	С1. Создание новой методики	Сл1. Отсутствие прототипа научной разработки
	С2. Сокращение времени	Сл2. Отсутствие у

	<p>работы</p> <p>С3. Наличие бюджетного финансирования.</p> <p>С4. Квалифицированный персонал.</p> <p>...</p>	<p>потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с научной разработкой</p> <p>...</p>
<p><b>Возможности:</b></p> <p>В1.Использование сотрудниками ТПУ</p> <p>В2.Использование сотрудниками ЦСМ и различных метрологических центров</p> <p>В3.Появление дополнительного спроса на новый продукт</p> <p>В4. Повышение стоимости конкурентных разработок</p> <p>...</p>		
<p><b>Угрозы:</b></p> <p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства</p> <p>У2. Развитая конкуренция технологий производства</p> <p>У3.Введения дополнительных государственных требований к сертификации продукции</p> <p>У4.Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства</p>		

После того как сформулированы четыре области SWOT переходят к реализации второго этапа.

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Возможно использование этой матрицы в качестве одной из основ для оценки вариантов стратегического выбора. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Пример интерактивной матрицы проекта представлен в таблице 16.

Таблица 16 – Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта					
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	-	+	0	0
	B2	+	0	+	-
	B3	-	-	+	-
	B4	+	-	0	+
Слабые стороны проекта					
Возможности проекта		C1	C2		
	B1	-	+		
	B2	+	+		
	B3	-	-		
	B4	+	-		
Сильные стороны проекта					
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	+	+	-	-
	B2	+	+	-	+



	B3	0	+	+	-
	B4	+	-	0	+
Слабые стороны проекта					
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	-	+	0	0
	B2	0	-	-	-
	B3	+	0	+	-
	B4	-	+	+	0

В рамках третьего этапа должна быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа, которая приводится в бакалаврской работе (таблица 17).

Таблица 17- Итоговая SWOT-таблица

	<b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b> C1. Создание новой методики C2. Сокращение времени работы C3. Наличие бюджетного финансирования. C4. Квалифицированный персонал. ...	<b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b> Сл1. Отсутствие прототипа научной разработки Сл2. Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с научной разработкой ...
<b>Возможности:</b> B1.Использование сотрудниками ТПУ B2.Использование сотрудниками ЦСМ и различных метрологических центров B3.Появление дополнительного спроса на новый продукт B4. Повышение стоимости	<p>Таким образом, сотрудники ТПУ смогут сократить время работы по данному направлению и увеличить продуктивность. А также благодаря новой методике ее смогут использовать не только в ТПУ, но и в ЦСМ и других метрологических центрах. Повышается возможность бюджетного финансирования за счет инновационной разработки.</p> <p>Появление дополнительного спроса на новый продукт покажет его востребованность и можно будет рассчитывать на</p>	<p>В начале использования данной методики возникнут некоторые сложности, так как скажется отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе в новой методикой.</p> <p>Затруднит использование новой методики отсутствие прототипа научной разработки и квалифицированных кадров у сотрудников ЦСМ и различных метрологических</p>

конкурентных разработок ...	бюджетное финансирование.	центров.  Кроме того, отсутствие прототипа научной разработки приведет к повышению стоимости конкурентных разработок.
<b>Угрозы:</b>  У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства  У2. Развитая конкуренция технологий производства  У3. Введения дополнительных государственных требований к сертификации продукции  У4. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства  ...	Из-за создания новой методики, у сотрудников может сократиться рабочее время, так как можно делать все быстрее. И есть вероятность на полное отсутствие спроса на новые технологии производства.  Для успешной работы данной методики необходимо необходима развитая конкуренция технологий производства, квалифицированный персонал и бюджетное финансирование.  Из-за введения дополнительных государственных требований к сертификации продукции нужно будет уделить этому отдельное внимание.  Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства приводит к увеличению сроков разработки методик, а так же обучению персонала.	Отсутствие спроса на новые технологии производства может быть из-за того, что нужно будет переквалифицировать и обучить весь персонал.  Из-за отсутствия прототипа научной разработки возникнут сложности к сертификации, так как с недавнего времени введены дополнительные государственные требования к сертификации.

### 4.3 Структура работ в рамках научного исследования

Для выполнения научного исследования была создана рабочая группа, в которую вошли научный руководитель (НР) и непосредственно студент (С), выполняющий написание бакалаврской ВКР.

В данном подразделе был создан перечень работ и отдельных этапов в рамках проведения исследования, а также приведены исполнители по каждому виду работ. Данный перечень представлен в таблице 18.

Таблица 18 – Перечень работ, этапов и распределение исполнителей

Основные этапы	Номер работы	Содержание работ	Исполнитель
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	НР
Выбор направления исследования	2	Подбор и изучение материала по теме	С
	3	Выбор направления исследования	НР, С
	4	Календарное планирование работ по теме	НР, С
Основные этапы	Номер работы	Содержание работ	Исполнитель
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Изучение теоретического материала по выбранному направлению	С
	6	Проведение теоретических расчетов и обоснований	С
	7	Проведение эксперимента	С
	8	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	С
Обобщение и оценка результатов	9	Оценка эффективности полученных результатов	НР, С
	10	Изучение альтернатив	С

#### 4.4 Определение трудоемкости выполнения работ

Определение трудоемкости выполнения работ для каждого исполнителя является важным моментом, т.к. трудовые затраты чаще всего являются основной частью стоимости проведенного исследования.

Ожидаемое (среднее) значение трудоемкости  $t_{ожи}$  рассчитывали по формуле:

$$t_{ожи} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5}, \quad (3)$$

где  $t_{ожи}$  – ожидаемое значение трудоемкости выполнения-ой работы, чел.-дн.;

$t_{mini}$  – минимально возможная трудоемкость заданной-ой работы, чел.-дн.;

$t_{maxi}$  – максимально возможная трудоемкость заданной -ой работы, чел.-дн.

Исходя из полученных значений  $t_{ожи}$ , рассчитывается продолжительность каждого вида работы в рабочих днях  $T_p$  по формуле:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожи}}{Ч_i}, \quad (4)$$

где  $T_{pi}$  – продолжительность одной -ой работы, раб. дн.;

$Ч_i$  – численность исполнителей, одновременно выполняющих одну и ту же работу на определенном этапе, чел.

#### **4.5 Составление графика проведения научного исследования**

В качестве графика проведения научного исследования использовалась диаграмма Ганта, т.к. она является наиболее наглядным и удобным способом построения ленточного графика.

Для удобства разработки графика необходимо перевести длительность каждого этапа работ из рабочих дней в календарные. Продолжительность выполнения -ой работы в календарных днях  $T_{Ki}$  рассчитывается по формуле:

$$T_{Ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (5)$$

где  $k_{\text{кал}}$  – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности в свою очередь рассчитывается по формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (6)$$

где  $T_{\text{кал}}$  – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$  – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$  – количество праздничных дней в году.

В соответствии с производственным календарем на 2018 год праздничных дней – 14, выходных дней при шестидневной рабочей неделе – 59. Таким образом, получили значение  $k_{\text{кал}} = 1,25$ .

Все рассчитанные значения были занесены в таблицу 19.

Таблица 19 – Временные показатели проведения НТИ

Номер работы	Исполнители	Трудоемкость работ			Длительность работ в рабочих днях $T_{pi}$ , раб.дн.	Длительность работ в календарных днях $T_{Ki}$ , кал.дн.
		$t_{\min}$ , чел.-дн.	$t_{\max}$ , чел.-дн.	$t_{\text{ож}}$ , чел.-дн.		
1	НР	1	2	1,4	1,4	2
2	С	7	9	7,8	7,8	10
3	НР	5	6	5,4	5,4	7
	С	5	6	5,4	5,4	7
4	НР	4	6	4,8	4,8	6

	С	4	6	4,8	4,8	6
5	С	20	25	22	22	28
6	С	14	16	14,8	14,8	19
7	С	6	9	7,8	7,8	10
8	С	1	3	1,8	1,8	2
9	НР	2	3	2,4	2,4	3
	С	4	5	4,4	4,4	6
10	С	10	12	10,8	10,8	14
				<b>ИТОГО</b>	<b>93,6</b>	<b>120</b>

На основании таблицы 19 был построен календарный план-график. Данный график строится для наибольшего по длительности исполнения работ в рамках исследовательской работы на основании таблицы 20 с разбиением по месяцам, а затем по декадам за период времени написания дипломной работы. При этом на графике работы для научного руководителя выделены косой штриховкой, а студента – сплошной заливкой.

Таблица 20 – Календарный план-график

Номер работы	Исполнители	$T_{Ki}$ , кал.дн.	Продолжительность выполнения работ										
			Февраль		Март			Апрель			Май		
			2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	НР	2											
2	С	10											
3	НР	7											
	С	7											
4	НР	6											
	С	6											

5	C	28										
6	C	19										
7	C	10										
8	C	2										
9	HP	3										
	C	6										
10	C	14										

#### 4.6 Определение бюджета научно-технического исследования

Планируя бюджет научно-технического исследования (НТИ), необходимо обеспечить достоверное и полное отражение всех видов расходов, которые связаны с его выполнением. Для определения бюджета НТИ в рамках выполнения ВКР с учетом выбранного направления исследования и исполнителей работ были рассчитаны следующие виды затрат:

- материальные затраты НТИ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

##### 4.6.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования

В рамках расчета материальных затрат НТИ должны быть учтены:

- приобретаемые сырье и материалы, необходимые для создания продукции;

- покупаемые материалы, необходимые для поддержания нормального технологического процесса;
- затраты на дополнительные комплектующие;
- сырье, материалы, различные комплектующие изделия, применяемые в качестве объектов исследования;
- затраты на канцелярские принадлежности.

Т.к. исследование в рамках выполнения ВКР включает в себя лишь аналитический обзор, а также использование определенного метода на конкретном примере, то оно предусматривает затраты лишь на канцелярские принадлежности. А именно, в ходе выполнения работы была приобретена пачка бумаги формата А4 и заправлен картридж для принтера.

Материальные затраты  $Z_M$  на  $i$ -й материальный ресурс рассчитывается по формуле:

$$Z_M = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m (C_i \cdot N_{расхi}), \quad (7)$$

где  $k_T$  – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы;

$m$  – количество видов материальных ресурсов, используемых для выполнения научного исследования;

$C_i$  – цена на приобретение  $i$ -го вида приобретаемого материального ресурса;

$N_{расхi}$  – количество материального ресурса  $i$ -го вида, которое планируется для использования при выполнении научного исследования.

Значения цен были взяты на основании чеков после приобретения соответствующего вида продукции.



После проведения расчетов материальных затрат результаты занесли в таблицу 21.

Таблица 21 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы $Z_M$ , руб.
Заправка картриджа	шт.	1	250	250
Пачка бумаги формата А4	шт.	1	200	200
<b>Итого</b>			<b>450</b>	<b>450</b>

В ходе научно-технического исследования у приобретенных видов продукции не было остатков, следовательно, не нужно исключать стоимость возвратных отходов.

#### 4.6.2 Расчет основной заработной платы исполнителей темы

В рамках данной статьи рассчитывается основная заработная плата для всех исполнителей, участвующих в проведении НТИ. Величина расходов по заработной плате рассчитывается на основании трудоемкости выполняемых работ, а также действующей системы тарифных ставок и окладов.

Заработная плата участников выполнения НТИ учитывает как основную заработную плату, так и дополнительную и рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (8)$$

где  $Z_{\text{осн}}$  – величина основной заработной платы;

$Z_{\text{доп}}$  – величины дополнительной заработной платы, принятая за 15 % от основной заработной платы.

В свою очередь основная заработная плата одного исполнителя от предприятия рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p, \quad (9)$$

где  $Z_{\text{дн}}$  – среднедневная заработная плата, руб.;

$T_p$  – продолжительность работ, которые выполняются исполнителем, раб.дн.

Среднедневная заработная плата  $Z_{\text{дн}}$  определяется по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (10)$$

где  $Z_m$  – месячный должностной оклад, руб.;

$M$  – количество месяцев работы исполнителя без отпуска за период года: при шестидневной рабочей неделе и отпуске в 48 рабочих дней значение  $M$  составляет 10,4 месяца;

$F_d$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб.дн.

Для расчета действительного годового фонда рабочего времени была заполнена таблица 22.

Таблица 22 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	НР	С
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней:		
- выходные дни;		
- праздничные дни	59	59
	14	14
Потери рабочего времени:		
- отпуск;	48	48
- невыходы по болезни	-	-

Действительный времени	годовой фонд рабочего	244	244
---------------------------	--------------------------	-----	-----

Месячный должностной оклад работника рассчитывается по формуле:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (11)$$

где  $З_{\text{тс}}$  – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{\text{пр}}$  – премиальный коэффициент, равный 30 % от заработной платы по тарифной ставке;

$k_{\text{д}}$  – коэффициент доплат и надбавок, принятый за 20 % от заработной платы по тарифной ставке;

$k_{\text{р}}$  – районный коэффициент, для Томска принятый за 1,3.

В свою очередь тарифная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{\text{тс}} = T_{\text{ci}} \cdot k_{\text{т}}, \quad (12)$$

где  $T_{\text{ci}}$  – тарифная ставка работника первого разряда, равная 600 руб.;

$k_{\text{т}}$  – тарифный коэффициент, учитываемый по единой тарифной сетке для бюджетных организаций: для НР  $k_{\text{т(НР)}}$  принимается равным 2,047; для С  $k_{\text{т(С)}} = 1,407$ .

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор. Студент – УВП. Расчет по отраслевой системе оплаты труда в ТПУ.

По результатам расчетов была заполнена таблица 23.

Таблица 23 – Расчет основной заработной платы

Исполни тели	$k_{\text{т}}$	$З_{\text{тс}}$ , руб	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	$З_{\text{м}}$ , руб	$З_{\text{дн}}$ , руб	$T_{\text{р}}$ , раб.дн.	$З_{\text{осн}}$ , руб.
-----------------	----------------	-----------------------	-----------------	----------------	----------------	----------------------	-----------------------	-----------------------------	-------------------------

НР	2,047	1228,20	0,3	0,2	1,3	2394,99	1413,50	14	19789,00
С	1,407	844,20	0,3	0,2	1,3	1646,19	310,86	80	24868,80
<b>Итого</b>									<b>44657,80</b>

#### 4.6.3 Расчет дополнительной заработной платы исполнителей темы

Дополнительная заработная плата учитывает величину доплат за отклонения от нормальных условий труда, предусмотренных Трудовым кодексом Российской Федерации, а также выплаты, связанные с обеспечением компенсаций и гарантий.

Дополнительная заработная плата  $Z_{\text{доп}}$  рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}, \quad (13)$$

где  $k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной заработной платы, принятый на стадии проектирования за 0,15.

В результате получили следующие значения:

$$Z_{\text{доп(НР)}} = 2968,35 \text{ руб.};$$

$$Z_{\text{доп(С)}} = 3730,32 \text{ руб.}$$

#### 4.6.4 Расчет отчислений во внебюджетные фонды

Данная статья расходов отражает обязательные отчисления по нормам, установленным законодательством Российской Федерации, органам пенсионного фонда, государственного социального страхования, медицинского страхования, а также затраты на оплату труда работников.

Отчисления во внебюджетные фонды  $Z_{\text{внеб}}$  рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (14)$$

где  $k_{\text{внеб}}$  – коэффициент уплаты во внебюджетные фонды, принятый равным 30 % для учреждений, осуществляющих научную деятельность.

Величина отчислений во внебюджетные фонды представлена в таблице 24.

Таблица 24 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	$З_{\text{осн}}$ , руб.	$З_{\text{доп}}$ , руб.	$k_{\text{внеб}}$	$З_{\text{внеб}}$ , руб.
НР	19789,00	2968,35	0,3	6827,205
С	24868,80	3730,32	0,3	8579,736
Итого	44657,80	6716,67	-	15406,941

#### 4.6.5 Расчет накладных расходов

В накладные расходы должны быть включены те затраты организации, которые не попали в предыдущие статьи расходов: оплата электроэнергии, услуг связи, размножение материалов, печать и ксерокопирование материалов и т.д.

Накладные расходы  $З_{\text{накл}}$  рассчитываются по формуле:

$$З_{\text{накл}} = (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}} + З_{\text{внеб}}) \cdot k_{\text{нр}}, \quad (15)$$

где  $k_{\text{нр}}$  – коэффициент накладных расходов, взятый в размере 16 %.

Получили следующие значения:

$$З_{\text{накл(НР)}} = 4627,93 \text{ руб.};$$

$$З_{\text{накл(С)}} = 5815,88 \text{ руб.}$$

#### 4.6.6 Формирование бюджета затрат научно-технического исследования

Полученная в результате величина затрат на научно-исследовательскую работу является базой для формирования бюджета затрат на проект. Определение бюджета затрат на НТИ представлено в таблице 25.

Таблица 25 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.		Номер пункта
	НР	С	
Материальные затраты НТИ	-	450,00	5.4.1
Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	19789,00	24868,80	5.4.2
Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	2968,35	3730,32	5.4.3
Отчисления во внебюджетные фонды	6167,24	7750,14	5.4.4
Накладные расходы	4627,93	5815,88	5.4.5
Бюджет затрат НТИ	33552,52	42615,14	Сумма статей с 5.4.1 по 5.4.5
<b>ИТОГО общих затрат:</b>	<b>76167,66 руб.</b>		

#### 4.7 Определение эффективности исследования

Проведем оценку эффективности исследования с позиции получения результата по ряду критериев так, как:

- продуктивность;
- время обработки;
- удобство в проведении экспериментов.

В таблице 26 представлен сравнительный анализ преимуществ для потребителей.

Таблица 26 – Преимущества для потребителей

Показатели	Без использования разработанной методики	С использованием разработанной методики
Продуктивность	<p><i>-Низкая продуктивность</i></p> <p>Низкая продуктивность из-за необходимости выполнения множества операций для получения результата.</p>	<p><i>-Высокая продуктивность</i></p> <p>Значительно повышается продуктивность работы сотрудника за счет использования новой методики. Таким образом, сотрудник может уделить большее внимание другим рабочим моментам или сократить свой рабочий день, если есть такая возможность.</p>
Время обработки	<p><i>-Высокий временной показатель обработки результатов</i></p> <p>Как правило, оплата труда начисляется за каждый потраченный час, у сотрудника уходит много времени на проведение эксперимента, а значит и заработная плата будет выше.</p>	<p><i>-Низкий временной показатель временной обработки результатов</i></p> <p>Благодаря внедрению разработанной методики значительно уменьшается затрачиваемое время на проведение эксперимента, а значит, сокращается рабочий день сотрудника. Таким образом, сотрудника можно повысить или возложить на него другие обязанности.</p>
Удобство проведения экспериментов	<p><i>-Много времени и ресурсов</i></p> <p>Без методики уходило большое количество времени для того, чтобы выявить наличие каждого элемента в растворе по очереди.</p>	<p><i>-Сокращение временных затрат и ресурсов</i></p> <p>Использование данной методики позволяет значительно сократить время на проведение эксперимента, а также сразу можно определить несколько элементов входящих в состав раствора.</p>

Таким образом, следует сделать вывод о том, что данная разработка ресурсосберегающая, бюджетно и экономически эффективная для внедрения на предприятие. После внедрения данной разработки на предприятии повысится продуктивность работы, сократится время затрачиваемое на обработку результатов, а так же появится возможность сократить рабочий день

сотрудника или поручение ему дополнительных обязанностей, что тоже существенно повысит как показатели предприятия, так и сотрудника.



## **5 Социальная ответственность**

В магистерской диссертации рассматривается разработка методики для проведения многокомпонентного цифрового цветометрического анализа для определения тяжелых металлов.

В процессе исследования проводился многокомпонентный цифровой цветометрический анализ, углубленное ознакомление с программным обеспечением для реализации разработанных алгоритмов, кроме того, провели экспериментальные исследования методики многокомпонентного анализа.

По итогу работы должны получить готовую методику для проведения многокомпонентного цифрового цветометрического анализа для определения тяжелых металлов.

При работе с данной разработкой вся работа должна осуществляться с использованием компьютера. Работа с компьютером вызывает значительное умственное напряжение и нагрузку пользователя, высокую напряженность зрительной работы и является причиной достаточно ощутимой нагрузки на мышцы рук при длительной работе с мышью и клавиатурой. Для оптимального поддержания рабочей позы пользователя необходимо рациональное расположение требуемых элементов и рациональная конструкция рабочего места. Также при работе с компьютером необходимо рационально распределять время на работу и отдых. При несоблюдении правильного режима возможны проявления болезненных ощущений, усталости, нервного напряжения и т.п.

Для обеспечения безопасности работников, общества и окружающей среды был разработан комплекс мероприятий режимного, технического, правового и организационного характера, благодаря которому можно минимизировать негативные последствия проектируемой деятельности.

В соответствии с СанПиН 2.2.4.548-96 [36] по интенсивности энерготрат работа за компьютером относится к категории Ia, т.е. такая работа не подразумевает значительных физических напряжений и производится сидя.

Таким образом, основным инструментом, использовавшимся в работе для достижения поставленных целей, является персональный компьютер. Описанные работы проходили в помещении.

## **5.1 Анализ выявленных вредных факторов рабочего помещения**

### **5.1.1 Повышенная или пониженная влажность воздуха**

Микроклимат производственных помещений — это климат внутренней среды данных помещений, который определяется совместно действующими на организм человека температурой, относительной влажностью и скоростью движения воздуха, а также температурой окружающих поверхностей.

Нормативные требования к отдельным показателям микроклимата, их сочетаниям, разработанные на основе изучения теплообмена и теплового состояния человека в микроклиматических камерах и в производственных условиях, а также на основе клинических и эпидемиологических исследований, изложены в СанПиН 2.2.4.548-96 [36].

В таблице 27 приведены оптимальные показатели микроклимата на рабочих местах в помещениях для категории работ Ia СанПиН 2.2.4.548-96 [36].

Таблица 27 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений для категории работ Ia (СанПиН 2.2.4.548-96)

Период года	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	22-24	21-25	60-40	не более 0,1
Теплый	23-25	22-26	60-40	не более 0,1

Таблица 28 – Допустимые показатели микроклимата

Период года	Температура воздуха, °С		Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с	
	Диапазон ниже оптимальных величин	Диапазон выше оптимальных величин		Диапазон ниже оптимальных величин	Диапазон выше оптимальных величин
Теплый	21,0-22,9	24,1-25,0	15-75	0,1	0,2
Холодный	20,0-21,9	25,1-28,0	15-75	0,1	0,1

Мероприятия по доведению микроклиматических показателей до нормативных значений включаются в комплексные планы предприятий по охране труда. Это такие мероприятия, как:

- механизация и автоматизация производственных процессов, дистанционное управление ими;
- применение технологических процессов и оборудования, исключающих образование вредных веществ или попадания их в рабочую зону;
- установка систем вентиляции, кондиционирования, отопления.

К мероприятиям по оздоровлению воздушной среды в помещении относятся правильная организация вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путём. В зимнее время в помещении необходимо предусмотреть систему отопления.

По степени физической тяжести работа метролога относится к категории лёгких работ.

Таким образом, делаем вывод о том, что рабочее место метролога соответствует нормам показателей микроклимата так, как есть соответствие температурным показателям в помещении в холодный период – 23,3 °С, и в теплый период – 24,6 °С. Относительная влажность воздуха составляет 58%, что соответствует диапазону.

### **5.1.2 Недостаточная освещенность рабочей зоны**

Производственное освещение является неотъемлемым элементом условий трудовой деятельности человека. При правильно организованном освещении рабочего места обеспечивается сохранность зрения человека и нормальное состояние его нервной системы, а также безопасность в процессе производства. Производительность труда и качество выпускаемой продукции находятся в прямой зависимости от освещения.

Основной задачей производственного освещения является поддержание на рабочем месте освещенности, соответствующей характеру зрительной работы.

На рабочем месте соблюдаются необходимые нормы освещенности согласно ГОСТ Р 55710-2013. «Освещение рабочих мест внутри зданий. Нормы и методы измерений». В административных зданиях, а в частности в помещениях для чтения, письма и обработки данных эксплуатационная освещенность должна составлять 500 ЛК, что соответствует показателям.

### **5.1.3 Повышенный уровень шума на рабочем месте**

Производственный шум представляет собой волнообразное, постоянно меняющееся движение звуковых волн, различных по высоте, интенсивности, силе и продолжительности. Источниками шума в производственных помещениях и на открытых площадках являются работающие машины и механизмы. Шум может вызвать общее и слуховое утомление, способствующее возникновению несчастных случаев. Кроме непосредственного воздействия на орган слуха, шум влияет на различные отделы головного мозга, изменяя нормальные процессы высшей нервной деятельности. Характерными являются жалобы на повышенную утомляемость, общую слабость, раздражительность, апатию, ослабление памяти, бессонницу.

Уровень громкости шума измеряют в децибелах. Шум, превышающий 50 дБ, вызывает снижение работоспособности. Болезненные явления у человека начинаются при воздействии на него шума, громкость которого выше 74 дБ.

Нормативным документом, регламентирующим уровни шума для различных категорий рабочих мест служебных помещений является ГОСТ 12.1.003-83 «ССБТ. Шум. Общие требования безопасности» [39].

Помещения, в которых для работы используются ПК, не должны граничить с помещениями, в которых уровни шума превышают нормируемые значения. В помещениях, оборудованных ПК, при выполнении основной работы на ПК уровень шума на рабочем месте не должен превышать 50 дБА[42].

Мерами, позволяющими бороться с шумами на производстве, являются правильный монтаж оборудования, замена и совершенствование отдельных его частей, вызывающих шум. Защита от шума достигается разработкой шумобезопасной техники, применением средств и методов коллективной защиты.

Основным источником шума являются персональные компьютеры и периферийные устройства (мониторы, принтеры и сканеры). К дополнительным источникам шума можно отнести работающие светильники люминесцентных ламп.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что уровень шума на рабочем месте соответствует нормам. Уровень шума на рабочем месте метролога составляет 41 дБА, и соответствует нормам в ГОСТ 12.1.003-83 «ССБТ. Шум. Общие требования безопасности».

Нервно-психические перегрузки на рабочем месте приводят к перенапряжению зрительных анализаторов и возникновению нервно-эмоционального напряжения.

Перенапряжение зрительных анализаторов зависит от напряжения зрения, вызванного непрерывностью наблюдения за недостаточно контрастными небольшими размерами элементами для монтажа, а также неблагоприятными условиями работы органов зрения. Перенапряжение зрительных анализаторов может привести к утомлению и как следствие к нарушению сократительной функции глазных мышц.

Нервно-эмоциональное напряжение может быть вызвано ответственностью за выполняемую работу, высокими требованиями к качеству монтажных работ, сложностью или необычностью работы, особенно в условиях дефицита времени. Нервно-эмоциональное напряжение может нарушить функциональное состояние сердечнососудистой и центральной нервной системы (повышение артериального давления, изменение латентного (скрытого) периода двигательной реакции).

Работа метролога относится к классу легких работ, а также им соблюдается режим работы, поэтому нервно-психические перегрузки ему не грозят.

#### **5.1.4 Повышенный уровень электромагнитных излучений**

Электромагнитные поля, характеризующиеся напряженностями электрических и магнитных полей, наиболее вредны для организма человека. Для людей, использующих в своей работе автоматизированные информационные системы на основе персональных компьютеров, основным источником ионизирующего излучения являются мониторы, особенно дисплеи с электронно-лучевыми трубками. Влияние ионизирующего излучения на организм человека может приводить к торможению функций кроветворных органов, снижению сопротивляемости организма к инфекционным заболеваниям, нарушению нормальной свертываемости крови и другим неблагоприятным последствиям.

Для снижения вредного воздействия на работника законодательство установлены определенные нормы и требования к персональному компьютеру и рабочему месту пользователя. Основным требованием в СанПиН 2.2.2.542-96 [36]. Конструкция монитора должна обеспечивать мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05 м от экрана и корпуса монитора при любых положениях регулирующих устройств и не должна превышать  $7,74 \cdot 10 \text{ А/кТ}$ , что соответствует эквивалентной дозе, равной 0,1 мбэр/час (100 мкр/час).

В таблице 29 представлены предельно-допустимые уровни напряженности на рабочих местах [44].

Таблица 29 – Предельно-допустимые уровни напряженности на рабочих местах

Время воздействия за рабочий день, мин	Условия воздействия			
	общее		локальное	
	ПДУ напряженности кА/м	ПДУ магнитной индукции мТл	ПДУ напряженности кА/м	ПДУ магнитной индукции мТл
0 - 10	24	30	40	50
11 - 60	16	20	24	30
61 - 480	8	10	12	15

Для понижения уровня напряженности электромагнитного поля следует использовать мониторы с пониженным уровнем излучения, устанавливать защитные экраны, устранять неисправности. А для профилактики компьютерного зрительного синдрома, улучшения визуальных показателей видеомониторов, повышения работоспособности, снижения зрительного утомления возможно применение защитных очков со спектральными фильтрами, разрешенных Минздравом России для работы с персональным компьютером.

На рабочем месте метролога используются мониторы с пониженным уровнем излучения, а также метрологом используются защитные очки. Таким

образом можно сделать вывод о том, что рабочее место соответствует нормам СанПиН 2.2.2.542-96.

## **5.2 Анализ выявленных опасных факторов рабочего помещения**

### **5.2.1 Электрический ток**

Электронасыщенность современного производства формирует электрическую опасность, источником которой могут быть электрические сети, электрифицированное оборудование и инструмент, вычислительная и организационная техника, работающая на электричестве. Опасное и вредное воздействия на людей электрического тока, электрической дуги и электромагнитных полей проявляются в виде электротравм и профессиональных заболеваний. Электрические установки, к которым относятся и персональные компьютеры, представляют для человека потенциальную опасность, так как в процессе эксплуатации или проведения профилактических работ человек может коснуться комплектующих, находящихся под напряжением.

Согласно [39], работа велась в помещении без повышенной опасности, так как оно не характеризовалось наличием признаков повышенной опасности поражения электрическим током.

В рабочем помещении установлены приборы, потребляющие напряжение 220В переменного тока с частотой 50Гц, что является потенциально опасным. Для обеспечения защиты от случайного прикосновения к токоведущим частям необходимо применять следующие способы и средства [39]:

- защитные оболочки;
- безопасное расположение токоведущих частей;
- изоляция токоведущих частей (рабочая, дополнительная, усиленная, двойная);
- изоляция рабочего места;



- защитное отключение;
- предупредительная сигнализация, блокировка, знаки безопасности;
- заземление корпусов устройств.

Перед началом работы необходимо убедиться, что выключатели и розетка закреплены и не имеют оголённых токоведущих частей, в отсутствии видимых повреждений аппаратуры. К организационно-техническим мероприятиям защиты можно отнести инструктаж по технике безопасности.

### **5.2.2 Пожарная безопасность**

Пожар – неконтролируемое горение, приводящее к ущербу и возможным человеческим жертвам. Опасными факторами пожара, воздействующими на людей, являются:

- открытый огонь;
- искры;
- повышенная температура окружающей среды;
- токсичные продукты горения, дым;
- пониженная концентрация кислорода.

Основными причинами пожаров от электрического тока является короткое замыкание, перегрузки электрических установок, переходные сопротивления и искрения. Причинами короткого замыкания могут неправильный выбор сечения и марки кабелей приводов, износ и различные механические повреждения изоляций. Перегрузка электрических цепей вызывает нагрев электрических установок, снижение диэлектрических свойств изоляции и их воспламенение. Большие переходные сопротивления вызывают нарушения диэлектрических свойств изоляции и их возгорание.

Согласно СНиП 21-01-97 [41], По пожарной безопасности данное производство относится к категории Г (умеренная пожароопасность), здание по

огнестойкости относится к III степени, где стены, колонны – несгораемые, несущие конструкции междуэтажных и чердачных перекрытий – трудносгораемые, несущие конструкции покрытий – сгораемые.

Пожарная безопасность должна обеспечиваться:

- системой предотвращения пожара;
- системой противопожарной защиты;
- организационно-техническими мероприятиями.

Систему предотвращения пожара составляет комплекс организационных мероприятий и технических средств, направленных на исключение возможности возникновения пожара. Для предупреждения возникновения пожаров необходимо соблюдать следующие правила пожарной безопасности:

- предотвращать образования горючей среды (применение негорючих материалов);
- не допускать образования источника зажигания (электрооборудование соответствующего исполнения);
- ограничивать массу горючих веществ в помещении.

Систему противопожарной защиты составляет комплекс организационных и технических средств, направленных на предотвращение воздействия на людей опасных факторов пожара и ограничение материального ущерба от него. К системе противопожарной защиты относятся такие мероприятия, как:

- применение строительных конструкций с нормируемым пределом огнестойкости;
- организация пожарной сигнализации;
- использование установок автоматического пожаротушения: спринклерных и дренчерных;

- организация правильной эвакуации людей - необходимо установить размеры и количество эвакуационных выходов и время эвакуации;
- установка системы противодымной защиты (специальные люки или вентиляция).

Рабочие и служащие, вновь принятые на работу, могут быть допущены на работу только после прохождения первичного противопожарного инструктажа. Первичный противопожарный инструктаж проводят по направлению отдела кадров предприятия, а лицо, производившее этот инструктаж, делает об этом отметку на направлении и записывает в журнал фамилию, инициалы и другие данные работника, проходившего инструктаж и принимаемого на работу. Первичный инструктаж проводят в индивидуальном или групповом порядке в течение одного часа.

В рабочем помещении находится порошковый огнетушитель типа ОУ–2, установлен рубильник, обесточивающий все помещение, в коридоре имеется план эвакуации в случае пожара.

### **5.3 Экологическая безопасность**

В общем случае под охраной окружающей среды характеризуется различного рода мероприятиями влияющие на следующие природные зоны:

- селитебная зона;
- атмосфера;
- гидросфера;
- литосфера.

Важнейшим элементом города является его селитебная территория — зона размещения жилой застройки, общественных центров и зон отдыха населения. При размещении зданий, строений, сооружений и иных объектов должно быть обеспечено выполнение требований в области охраны окружающей среды, восстановления природной среды, рационального

использования и воспроизводства природных ресурсов, обеспечения экологической безопасности с учетом ближайших и отдаленных экологических, экономических, демографических и иных последствий эксплуатации указанных объектов и соблюдением приоритета сохранения благоприятной окружающей среды, биологического разнообразия, рационального использования и воспроизводства природных ресурсов.

Анализ воздействия данного предприятия на литосферу сводится к выбросу бытового мусора. Работа человека на персональном компьютере не оказывает заметного негативного воздействия на окружающую среду. Однако к числу источников опасности и негативного воздействия на окружающую среду можно отнести ртутные лампы, отработанные люминесцентные ртутьсодержащие трубки, обладающие свойством токсичности. Эксплуатация люминесцентных ламп требует осторожности и четкого выполнения инструкции по обращению с данным отходом. Опасное вещество ртуть содержится в лампе в газообразном состоянии. Вдыхание паров ртути может привести к тяжелому повреждению здоровья. При перегорании ртутьсодержащей лампы её замену осуществляет лицо, ответственное за сбор и хранение ламп (обученное по электробезопасности и правилам обращения с отходом). Отработанные люминесцентные лампы сдаются только на полигон токсичных отходов для меркуризации и захоронения. Запрещается сваливать отработанные люминесцентные лампы с мусором.

#### **5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

Наиболее типичной ЧС для нашего объекта является пожар. Данная ЧС может произойти в случае замыкания электропроводки оборудования, обрыву проводов, не соблюдению мер пожаробезопасности и т.д.

Для того что бы избежать возникновения пожара необходимо проводить следующие профилактические работы, направленные на устранение возможных источников возникновения пожара:

- периодическая проверка проводки;
- отключение оборудования при покидании рабочего места;
- проведение инструктажа работников о пожаробезопасности.

В случае возникновения ЧС как пожар, необходимо предпринять меры по эвакуации персонала из офисного помещения в соответствии с планом эвакуации. При отсутствии прямых угроз здоровью и жизни произвести попытку тушения возникшего возгорания огнетушителем. В случае потери контроля над пожаром, необходимо эвакуироваться вслед за сотрудниками по плану эвакуации и ждать приезда специалистов, пожарников. При возникновении пожара должна сработать система пожаротушения, издав предупредительные сигналы, и передав на пункт пожарной станции сигнал о ЧС, в случае если система не сработала, по каким-либо причинам, необходимо самостоятельно произвести вызов пожарной службы по телефону 101, сообщить место возникновения ЧС и ожидать приезда специалистов.

## **5.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

Требования к организации рабочих мест пользователей:

- Рабочее место должно быть организовано с учетом эргономических требований согласно ГОСТ 12.2.032-78 «ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования»[51];
- Конструкция рабочей мебели (рабочий стол, кресло, подставка для ног) должна обеспечивать возможность индивидуальной регулировки соответственно росту пользователя и создавать удобную позу для работы. Вокруг ПК должно быть обеспечено свободное пространство не менее 60-120см;

На рисунке 16 схематично представлены требования к рабочему месту

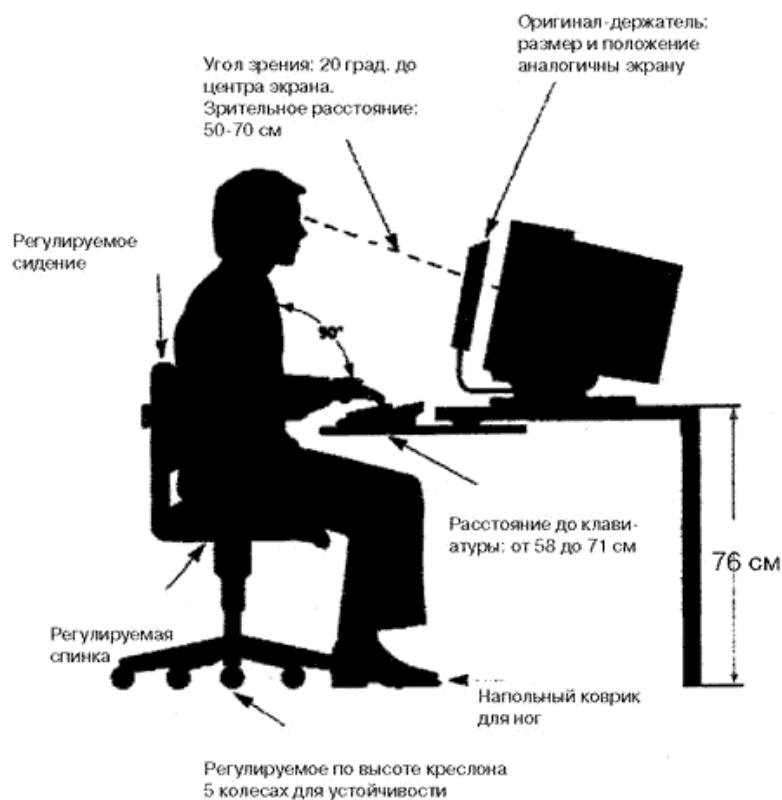


Рисунок 16 – Организация рабочего места

В соответствии с государственными стандартами и правовыми нормами обеспечения безопасности предусмотрена рациональная организация труда в течение смены, которая предусматривает:

- длительность рабочей смены не более 8 часов;
- установление двух регламентируемых перерывов (не менее 20 минут после 1-2 часов работы, не менее 30 минут после 2 часов работы);
- обеденный перерыв не менее 40 минут.

Обязательно предусмотрен предварительный медосмотр при приеме на работу и периодические медосмотры.

Каждый сотрудник должен пройти инструктаж по технике безопасности перед приемом на работу и в дальнейшем, должен быть пройден инструктаж по электробезопасности и охране труда.

Предприятие обеспечивает рабочий персонал всеми необходимыми средствами индивидуальной защиты.

Таким образом, по итогу проделанной работы можно сделать вывод о том, что рабочее место метролога соответствует нормам, ГОСТам и СанПиН.

По степени физической тяжести работа метролога относится к категории лёгких работ.

#### Вывод по всему разделу «Социальная ответственность»

На рабочем месте показатели микроклимата, освещенности, шума и электромагнитных излучений находятся в норме, что говорит о безопасности для человека. Анализ выявленных опасных факторов рабочего помещения показал, что электробезопасность, пожаробезопасность и экологическая безопасность находятся под контролем, и все необходимые меры для обеспечения безопасности принимаются.

## Заключение

В ходе выполнения магистерской диссертации были созданы экспериментальные образцы оптодов на основе ПММ. ПММ становится оптодом после иммобилизации в нее подходящего для определения конкретного вещества аналитического реагента. Такими реагентами, например, являются 4-(2-пиридилазо) резорцин (ПАР), 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), диэтилдитиокарбамат натрия и др. Было показано, что после иммобилизации в ПММ реагенты сохраняют свои аналитические свойства, исследованы и оптимизированы условия получения и применения оптодов.

По результатам работы был произведен выбор цветометрического аналитического реагента и алгоритма обработки многомерных аналитических данных.

А также была экспериментально проверена методика цифрового цветометрического анализа при одновременном определении кобальта  $\text{Co (II)}$  и никеля  $\text{Ni (II)}$  в пробах воды, взятых в воде реки Томь, с помощью группового реагента ПАН.

Эксперименты показали, что диапазон определения и предел обнаружения у ЦЦА в 3-10 раз ниже, чем те же параметры, достигаемые с использованием ТФС. Однако по показателям правильности и прецизионности результаты ЦЦА сопоставимы с результатами, полученными ТФС.

Преимуществом ЦЦА является приблизительно на три порядка большая экспрессность.

ЦЦА обеспечивает сравнимые с ТФС метрологические характеристики при значительно меньшем (в десятки раз) объеме исходных экспериментальных данных, требуемых для обработки многомерных данных алгоритмом SIMPLS.



Таким образом, разработанный ЦЦА на базе полимерных оптодов является перспективным аналитическим методом и дальнейшее его развитие представляет собой актуальную проблему.

## Список использованных источников

- 1 S. De Jong, 1993. SIMPLS: an alternative approach to partial least squares regression // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 18, 251–263).
- 2 Васильев В.П. Аналитическая химия. - М.: Дрофа, ч.2. 2012.- 384 с.
- 3 Аналитическая химия и физико-химические методы анализа / Под ред. О.М.Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.
- 4 Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Практикум по аналитической химии. – М.: Химия, 2000. – 328 с.
- 5 Abdi, H. (2003a&b). PLS-Regression; Multivariate analysis. In M. Lewis-Beck, A. Bryman, & T. Futing (Eds): *Encyclopedia for research methods for the social sciences*. Thousand Oaks: Sage.
- 6 Abdi, H., Valentin, D., & Edelman, B. (1999). *Neural networks*. Thousand Oaks (CA): Sage.
- 7 Escofier, B., & Pagès, J. (1988). *Analyses factorielles multiples*. Paris: Dunod.
- 8 Frank, I.E., & Friedman, J.H. (1993). A statistical view of chemometrics regression tools. *Technometrics*, 35 109–148.
- 9 Helland I.S. (1990). PLS regression and statistical models. *Scandinavian Journal of Statistics*, 17, 97–114.
- 10 De Jong S (1993) SIMPLS: an alternative approach to partial least squares regression. *Chemom Intell Lab Syst* 18:251–263
- 11 De Jong S, Ter Braak CJF (1994) Short communication: comments on the PLS kernel algorithm. *J Chemom* 8:169–174
- 12 Основы аналитической химии. Т 1,2./Под ред. Ю.А. Золотова.– М.: Высшая школа, 2012.– 359 с., 504 с.
- 13 Wold, Soft modelling, The basic design and some extensions, in: K.-G. Joreskog, H. Wold Eds. , *Systems Under Indirect Observation*, vols. I and II, North-Holland, Amsterdam, 1982.

- 14 S. Wold, A. Ruhe, H. Wold, W.J. Dunn III, The collinearity problem in linear regression, The partial least squares approach to generalized inverses, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.* 5 1984 735–743.
- 15 A. Hoskuldsson, PLS regression methods, *J. Chemom.* 2. 1988 211–228.
- 16 A. Hoskuldsson, *Prediction Methods in Science and Technology*, vol. 1, Thor Publishing, Copenhagen, 1996, ISBN 87- 985941-0-9.
- 17 S.E. Campbell, A.P. Broeren, and M. B. Bragg, «aircraft performance sensitivity to icing cloud conditions,» 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, Reno, NV, January 8-11, 2007.
- 18 D. Miller, and T. Ratvasky, B. Bernstein, et al. «NASA/FAA/NCAR Supercooled Large Droplet Icing Flight Research: Summary of Winter 96–97 Flight Operations.» NASA/TM—1998-206620.
- 19 M.G. Potapczuk, J.J. Reinmann, «Icing simulation: A Survey of Computer Models and Experimental Facilities,» AGARD CP-496, 1991.
- 20 M.G. Potapczuk, «A Review of NASA LEWIS' Development Plans For Computational Simulation of Aircraft Icing,» AIAA–1999–0243, 1999.
- 21 L.H. Levinson, M.G. Potapczuk, and P.M. Mellor, «Software Development Processes Applied to Computational Icing Simulation,» AIAA-1999-0248, 37th AIAA Aerospace Sciences Meeting, Reno, NV, Jan. 1999.
- 22 B.L. Messinger, «Equilibrium Temperature of an Unheated Icing Surface as a Function of Airspeed,» *Journal of the Aeronautical Sciences*, Vol. 20, No. 1, pp. 29-42.
- 23 C. McDonagh, C.S. Burke, B.D. MacCraith, Optical chemical sensors, *Chem. Rev.* 108 (2) (2008) 400–422.
- 24 R. Narayanaswamy, O.S. Wolfbeis (Eds.), *Optical sensors, Industrial, environmental and diagnostic applications*, Springer, 2004.
- 25 N. Kaur, S. Kumar, Colorimetric metal ion sensors, *Tetrahedron* 67 (2011) 9233–9264.

- 26 N. Sato, M. Mori, H. Itabashi, Cloud point extraction of Cu (II) using a mixture of triton X-100 and dithizone with a salting-out effect and its application to visual determination, *Talanta* 117 (2013) 376–381.
- 27 E. Hirayama, T. Sugiyama, H. Hisamoto, K. Suzuki, Visual and colorimetric lithium ion sensing based on digital color analysis, *Anal. Chem.* 72 (2000) 465–474.
- 28 A. Lopez-Molinero, D. Linan, D. Sipiera, R. Falcon, Chemometric interpretation of digital image colorimetry. Application for titanium determination in plastics, *Microchem. J.* 96 (2010) 380–385.
- 29 M. Kompany-Zareh, M. Mansourian, F. Ravaee, Simple method for colorimetric spot-test quantitative analysis of Fe (III) using a computer controlled hand-scanner, *Anal. Chim. Acta* 471 (2002) 97–104.
- 30 A. Lapresta-Fernandez, L.F. Capitan-Vallvey, Environmental monitoring using a conventional photographic digital camera for multianalyte disposable optical sensors, *Anal. Chim. Acta* 706 (2011) 328–337.
- 31 A. Lapresta-Fernandez, R. Huertas, M. Melgosa, L.F. Capitan-Vallvey, Multianalyte imaging in one-shot format sensors for natural waters, *Anal. Chim. Acta* 636 (2009) 210–217.
- 32 X. Huang, J. Xin, J. Zhao, A novel technique for rapid evaluation of fish freshness using colorimetric sensor array, *J. Food Eng.* 105 (2011) 632–637.
- 33 F. Baldini et al. (Eds.), *Optical Chemical Sensors*, Springer, 2006, pp. 297–321.
- 34 H.N. Kim, Z. Guo, W. Zhu, J. Yoon, H. Tian, Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 79–93.
- 35 N.A. Gavrilenko, G.M. Mokrousov, The indicator sensitive material for determination of microquantities of substances. Patent 2272284 (RU), 2004.

- 36 S.V. Muravyov, N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, S.V. Silushkin, Method of determining amount of analysed substance from color scale, Patent 2428663 (RU), 2011.
- 37 S.V. Muravyov, N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, S. V Silushkin, P.G. Ovchinnikov, Colorimetric scales for chemical analysis on the basis of transparent polymeric sensors, J. Phys.: Conf. Ser. 238 (1) (2010) 012051.
- 38 N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, S.V. Muravyov, Polymethacrylate optical sensors for chemical analysis, in: Proceedings of the XX IMEKO World Congress, Busan, South Korea, 2012, pp. 2075–2078.
- 39 Международный стандарт ICCSR26000: 2011 Социальная ответственность организации. Требования.
- 40 СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы
- 41 СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997.
- 42 ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.– Взамен ГОСТ 12.1.005-76; введ. 1989-01-01. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1989.
- 43 СанПиН 2.2.4.1294-03 Гигиенические требования к аэроионному составу воздуха производственных и общественных помещений. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 2003.
- 44 СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение. – 1995
- 45 ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
- 46 СНиП 2.2.4/2.1.8.562-96 Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1996.

- 47 СанПиН 2.2.2.542-96 Гигиенические требования к видеодисплейным терминалам, персональным электронно-вычислительным машинам и организации работ.
- 48 СанПиН 2.2.4.1191-03. Электромагнитные поля в производственных условиях.
- 49 ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
- 50 СНиП 21-01-97. Пожарная безопасность зданий и сооружений.
- 51 ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.
- 52 Международный стандарт ICCSR26000: 2011 Социальная ответственность организации. Требования.
- 53 СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.
- 54 СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997.
- 55 ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.– Взамен ГОСТ 12.1.005-76; введ. 1989-01-01. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1989.
- 56 СанПиН 2.2.4.1294-03 Гигиенические требования к аэроионному составу воздуха производственных и общественных помещений. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 2003.
- 57 СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение. – 1995
- 58 ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
- 59 СНиП 2.2.4/2.1.8.562-96 Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1996.

- 60 СанПиН 2.2.2.542-96 Гигиенические требования к видеодисплейным терминалам, персональным электронно-вычислительным машинам и организации работ.
- 61 СанПиН 2.2.4.1191-03. Электромагнитные поля в производственных условиях.
- 62 ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
- 63 СНиП 21-01-97. Пожарная безопасность зданий и сооружений.
- 64 ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.

## Приложение А

(обязательное)

### Раздел 1

#### The technique of multicomponent analysis based on polymer optics using chemometric algorithms

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
8ГМ61	В.И. Вольф		

Консультант школы отделения (НОЦ) ОАР, ИШИТР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. СУМ	С. В. Муравьев	Доктор техн. наук, профессор		

Консультант – лингвист отделения (НОЦ) школы ОАР, ИШИТР:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	И.Н. Кузнецова			



### Terms

Polymethacrylate matrix (PMM)	Полиметакрилатная матрица
Digital colorimeter analyzer (DCA)	Цифровой цветометрический анализатор
Colorometric scale (CS)	Цветометрическая шкала

# **1 The technique of multicomponent analysis based on polymer optics using chemometric algorithms**

## **1.1 Single-color digital colorimetric analysis**

In stages 1 and 2 of the project, a one-component variant of the analytical method of the Central Aid Center was developed and a prototype of a digital colorimetric analyzer (DC-analyzer) was created.

The primary measuring transducer in the conduct of the DCA is a polymer optic, which is a polymethacrylate matrix with immobilized in it an analytical reagent. A procedure and a special installation were developed that carry out radical block polymerization of methacrylic monomers for the purpose of synthesizing PMM in the form of a transparent plate 0.5 mm thick, from which samples of the desired size are cut out.

Physical immobilization of analytical reagents in PMM is carried out by sorption from aqueous, aqueous-organic or organic solutions of reagents. This ensures the proximity of the optical-chemical properties of free and immobilized reagents. The measured value (analytical signal) is the change in the color of PMM and / or its intensity after contact with the substance being determined.

To carry out the CAC, a colorometric scale was constructed, which is a set of reference color samples whose brightness corresponds to the known values of the concentration of the determined component  $C_k$ ,  $k = 1, \dots, m$ , where  $m$  is the number of reference samples. Known values were formed by preparing from a state standard sample solutions with predetermined concentrations of the test substance, then placed in them the opioid's. As a result of contact, the optics acquired color depending on the concentration of the component being determined. Then they measured their RGB coordinates, which were put in correspondence with the given concentrations.

The obtained CS corresponds to the calibration dependence, which is usually approximated by the equation of a straight line:

$$dE = bC_x + a, \quad (1)$$

where  $C_x$  is the concentration of the analyte,  $a$  and  $b$  are the coefficients of linear approximation.

The color difference  $dE$  is determined by the formula:

$$dE = \sqrt{(\Delta R)^2 + (\Delta G)^2 + (\Delta B)^2}, \quad (2)$$

where  $\Delta R = R - R_0$ ,  $\Delta G = G - G_0$ ,  $\Delta B = B - B_0$  - changes in color coordinates in the RGB system;  $R$ ,  $G$ ,  $B$  - color coordinates of PMM after contact with a solution containing the component being determined;  $R_0$ ,  $G_0$ ,  $B_0$  are the color coordinates of the PMM after its contact with the reference solution.

In determining the content of the component with the immobilized reagent is maintained in the analyzed sample; its RGB coordinates are determined; the  $C_x$  content of the test substance in the sample is calculated from the approximation equation (1) for known coefficients  $a$  and  $b$ .

## **1.2. Multicomponent digital colorimetric analysis**

The spread of the CAC to the case of the simultaneous determination of several analytes requires the solution of the following problems:

- selection of a suitable colorimetric analytical reagent that is sensitive to several detectable substances;
- selection / development of a suitable algorithm for processing multidimensional data representing analytical colorimetric signals;
- development of a technique for digital colorimetric multicomponent analysis using the example of cobalt and nickel in water;
- verification of the procedure for experimental determination.

### **1.2.1. Selection of colorimetric analytical reagent**

To quantify the contents of heavy metals in objects of different nature, a polymethacrylate matrix with an immobilized reagent was used. A polymer matrix with an immobilized reagent can be used as a recognition element in various variants

of optical analysis methods. The organic reagent was chosen as PAN, which is one of the best in the sensitivity of reagents of the class of heterocyclic compounds for the determination of heavy metals. To immobilize the PAN, it is proposed to use the PMM, in which PAN retains its analytical properties.

During the studies at stages 1 and 2 of the project it was shown that the PMM-PAN system can be used to develop a colorimetric sensor for determining the amount of heavy metals in water bodies, since in the pH range of 5-7 metals form complex compounds with PAN with close spectrophotometric characteristics. However, the creation of individual colorimetric sensors of high selectivity is too difficult task, for the solution of which the methods of separation and masking, which are rather laborious processes, are most often used. An alternative option is to use a matrix (set) of low-selectivity sensors with subsequent processing of data by known chemometric methods that allow to eliminate the main disadvantage - low selectivity due to overlaying spectra and interaction of components.

### **1.2.2 Selecting an algorithm for processing multidimensional data**

The analysis of multidimensional data is the subject of chemometrics and is used to model multivariate (multifactor) data. It is based on the use of projection mathematical methods that allow you to identify hidden variables in large data sets and analyze the existing relationships between them.

It is known that the calibration characteristic of a certain instrument or measurement method is described by the dependence

$$Y = f(X), \quad (3)$$

where  $Y$  is the result (indication) of the measuring instrument (dependent variable),  $X$  is the measured value (independent variable).

The subject of this project is an indirect chemical measurement, where the variable  $Y$  is the result of the calculation of the concentration, and  $X$  is the value of the analytical signal (for example, optical density or color coordinates).

In the case of a one-component measurement of the concentration (definition), the function  $f$  in expression (3) is usually approximated by a simple linear equation (regression)  $y = bx + a$  that connects the scalar quantities  $x$  and  $y$  (compare with equation (1)). Then the calculation of the unknown concentration  $y$  with the values of the coefficients  $a$  and  $b$  found during the calibration (graduation) does not cause difficulties.

In the case of a multicomponent definition, the variables in expression (3) become multidimensional and have a matrix representation. The problem of multidimensional regression analysis (MRA) is to find the connection between two data sets  $X$  and  $Y$  and is described by the linear regression equation

$$Y = XB + E, \quad (4)$$

where  $Y$  is the concentration matrix (for example, analyte mixtures),  $X$  is the matrix of (experimental) values of the analytical signal (for example, the spectra of mixtures),  $E$  is the residual matrix (errors, uncertainties, noise).

The basis of many modern methods of MRA is the Principal Component Analysis (PCA) method, in which the original matrix representation of  $X$  decomposes into the product of two matrices  $T$  and  $P$ :

$$X = TP^t + E, \quad (5)$$

where the scores matrix  $T$  and the loadings  $P$  define a new optimal principal component space (GC) for modeling the internal structure of the original data  $X$ .

The IGC is the basis of the regression method for principal components (RGC), which became widespread in chemometrics (Principal Component Regression, PCR). The RGC can be considered as a two-stage procedure: with the help of the MGC, the matrix  $X$  is transformed, and the resulting matrix of accounts  $T$  is directly used in the classical multiple regression model. However, the disadvantage of the method is that the HA space does not take into account the structure of the  $Y$  response matrix and the relationship between  $X$  and  $Y$ .

To eliminate this shortcoming, a method for projection into latent structures (PLS) (Projection on Latent Structures, PLS) was developed. Just as in the CIM, the

FL is used to simultaneously decompose the matrices  $X$  and  $Y$ , according to the formulas:

$$X = TPt + Ex, \quad (6)$$

$$Y = UQt + Ey, \quad (7)$$

where the two matrices  $T$  and  $U$  are projections of  $X$ , the two load matrices  $P$  and  $Q$  are the projections of  $Y$  on the PLS components,  $Ex$  and  $Ey$  are the corresponding residual matrices. The decomposition of the matrices  $X$  and  $Y$  is carried out in such a way as to maximize the covariance between them or, which is the same thing,  $\text{cov}(T, U)$ .

PLS space is created with the simultaneous participation of two variables  $X$  and  $Y$  in order to model that structure (information) in  $X$  that correlates more strongly with  $Y$ . For example, the spectral bands in  $X$ , responsible for the analyte concentrations specified in  $Y$ , will gain more weight in the model. For this, the matrix  $W$  of weighted loads (loading weights) answers.

The algorithms implemented by the PLC provide the estimation of the accounts and loads  $T$ ,  $U$ ,  $P$  and  $Q$  by iterative improvement of the model in the form of a linear regression between  $X$  and  $Y$  of the form  $Y = XB + B_0$ . PLC-regression consists of two stages:

- calibration (model building), i.e. calculation of regression coefficients

$$B = W (PtW)^{-1}Qt, \quad (8)$$

for the known  $X_{\text{cal}}$  and  $Y_{\text{cal}}$  and

- prediction of the response for the test ( $\hat{Y} = T_{\text{new}}B$ ) or the new (explored) ( $\hat{Y} = X_{\text{new}}B$ ) set of source data.

The model check serves to determine the number of PLS components and to estimate its predictive power. It is conducted with the help of sufficiently representative test (test) data of the same range and the same quality as the calibration (training) data. The quantitative criterion of the model quality is the standard deviation (RMS) of the predicted  $\hat{Y}_{\text{cal}}$  from the known  $Y_{\text{cal}}$  value. Another indicator of regression quality is also the correlation coefficient  $R^2$  between  $\hat{Y}_{\text{cal}}$  and  $Y_{\text{cal}}$ . Data for the calculation of these indicators are taken from the matrices of the residues  $E$ .

There are two variants of the method: PL1 and PLS2: the first for each analyte constructs an individual projection subspace, and the second is a single projection space for all analytes. There are no universal recommendations for choosing a particular option. Known algorithms that implement the FL method usually allow the application of both approaches.

The most common algorithms for the PLC are NIPALS and SIMPLS. Both algorithms define one PLS component in one pass. However, SIMPLS avoids partitioning data sets and constructing low-dimensional matrices, instead uses a singular decomposition of the cross product  $S = X_t Y$  of the matrices  $X$  and  $Y$ , which will simplify the calculation of the regression coefficients in accordance with the formula

$$B = W T_t Y. \quad (9)$$

SIMPLS was chosen as an algorithm for processing multidimensional data in a multicomponent definition.

The formal description of the SIMPLS algorithm, adapted for carrying out a multicomponent CSC, has the following form.

SIMPLS algorithm for processing analytical signals of optics.

**Entrance:**

$X_{\text{cal}} = [x_{ij}^{\text{cal}}] : (l \times m)$  the matrix of values of the analytical signal of calibration optics

$l$ : number of calibration mixtures (= optocouplers) with specified model concentrations

$m$ : number of values of the analytical signal of the calibration optical

$Y_{\text{cal}} = [C_{ij}^{\text{cal}}] : (l \times p)$  matrix of concentrations of calibration optics

$p$ : number of jointly defined analytes

$X = [x_{ij}] : (n \times m)$  matrix of the values of the analytical signal of the investigated optics

$n$ : number of optoids examined

$n_{\text{comp}} \leftarrow N$ : the number of the PLS component ( $N$  is an arbitrary natural number, for example, 2)

**Exit:**

$Y = [C_{ij}]$  : concentrations of the investigated optics

**Let:**

$Y_{\text{cal}} = [C_{ij}^{\text{cal}}]$  : ( $l \times p$ ) matrix of predicted concentrations of calibration optics

$P$ : matrix of predicted loads

$T$ : matrix of predicted accounts

$B$ : matrix of regression coefficients

$S$ : matrix of the cross product of matrices  $X_{\text{cal}}^{\circ}$  and  $Y_{\text{cal}}^{\circ}$

$U$ : Matrix of accounts as a singular decomposition of the matrix  $S$

$W$ : diagonal matrix of weights

$S_{\text{cal}}$ : RMS predicted concentrations of calibration optics

[averaging over  $X_{\text{cal}}$  and  $Y_{\text{cal}}$ ]

$$1: \bar{x}_j^{\text{cal}} \leftarrow \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l x_{ij}^{\text{cal}}, j=1, \dots, m; \bar{y}_j^{\text{cal}} \leftarrow \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l C_{ij}^{\text{cal}}, j=1, \dots, p$$

[centering  $X_{\text{cal}}$  and  $Y_{\text{cal}}$  values]

$$2: X_{\text{cal}}^{\circ} \leftarrow X_{\text{cal}} - \bar{X}_{\text{cal}}; Y_{\text{cal}}^{\circ} \leftarrow Y_{\text{cal}} - \bar{Y}_{\text{cal}}$$

[finding regression coefficients]

$$3: S \leftarrow (X_{\text{cal}}^{\circ})^T Y_{\text{cal}}^{\circ} \text{ [initialization of matrix } S]$$

$$4: P \leftarrow 0 \text{ [matrix initialization } P]$$

5: **for**  $k = 1$  **to**  $n_{\text{comp}}$  **do**

$$6: U \leftarrow \text{svd} (S - P_{k-1}(P_{k-1}^T P_{k-1})^{-1} P_{k-1}^T S) \text{ [singular expansion of the matrix } S]$$

$$7: w_k \leftarrow u_{11} \text{ [matrix formation } W]$$

$$8: t_k \leftarrow X_{\text{cal}}^{\circ} w_k \text{ [matrix formation } T]$$

$$9: p_k \leftarrow (X_{\text{cal}}^{\circ})^T t_k \text{ [formation of matrix } P]$$

**end for**

$$10: B \leftarrow W T^T Y_{\text{cal}}^{\circ} \text{ [Calculation of regression coefficients]}$$



[calibration quality check]

11:  $Y_{cal} \leftarrow X_{cal}B$  [predicted concentrations of calibration optics]

12: **for**  $j = 1$  **to**  $p$  **do** [ $S_{cal}$  calculation for each of the  $p$  analytes]

$$13: S_{cal}(j) \leftarrow \sqrt{\frac{1}{l-1} \sum_{i=1}^l (C_{ij}^{cal} - C_{ij}^{cal})^2}$$

**end for**

14:  $Y \leftarrow XB$ : [calculating the concentrations of the investigated optoids]

The *plsregress* () function used in the Matlab R2015 environment was used. The function was called with the following parameters:

$$[P, T, B, S_{cal}] = \text{plsregress}(X_{cal}, Y_{cal}, n_{comp}).$$

The optimal number of PLS components of  $n_{comp}$  was selected by analyzing the dependence of the criterion  $S_{cal}$  for each of the  $p$  analytes on the number of PLS components. This relationship can be represented graphically or tabularly. If, at a lower PLS number, the component remains constant or slightly increases, the number of PLS components is reduced and the calculations are repeated.

All experimental determinations were carried out by two methods: CCC and (for comparison) by solid-phase spectrophotometry (TFS). The formats and dimensions of the data matrices for these methods were different.

In the case of the TFS method, the  $i$ -th rows of the  $X_{cal}$  and  $X$  matrices contained the values of the optical density of the spectra of the calibration mixtures and the investigated optics, respectively, and had the form:

$$x_{ij}^{cal} = \{x_{i1}^{cal}, x_{i2}^{cal}, \dots, x_{im}^{cal}\}, i = 1, \dots, l$$

$$x_{ij} = \{x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im}\}, i = 1, \dots, n$$

The spectrum of the signal from the output of the spectrophotometer was recorded as a sequence of 400 discrete values, i.e.  $m = 400$ .

In the case of the CAC method, the  $i$ -th rows of the  $X_{cal}$  and  $X$  matrices contained the RGB color codes of the calibration mixtures and the investigated optics, respectively, and had the form:

$$x_{ij}^{cal} = \{R_{i1}^{cal}, G_{i1}^{cal}, B_{i1}^{cal}, R_{i2}^{cal}, G_{i2}^{cal}, B_{i2}^{cal}\}, i=1, \dots, l$$

$$x_{ij} = \{R_{i1}, G_{i1}, B_{i1}, R_{i2}, G_{i2}, B_{i2}\}, i=1, \dots, n$$

RGB coordinates of each opto-meter were measured from two sides, therefore in all experiments  $m = 2 \times 3 = 6$ .

The following are examples of data matrices for the simultaneous determination of cobalt and nickel in tap water for the CAC (tables 1-5).

Table 1 - Example of the  $X_{cal}$  matrix when determined by the CAC method

Number of mixture	Number of the value of the analytical signal					
	1	2	3	4	5	6 = m
	1-st side of the opto			2-nd side of the opto		
	$R_1$	$G_1$	$B_1$	$R_2$	$G_2$	$B_2$
1	151	134	21	150	134	21
2	145	128	35	146	128	35
3	149	131	29	150	132	39
4	146	126	35	145	126	35
5	156	137	43	155	136	39
6	135	120	43	135	120	39
7	135	119	39	136	120	47
8	143	126	35	142	124	29
9	141	121	39	139	120	39
10	140	121	43	140	121	43
11	129	116	43	128	116	39
12	130	114	43	129	114	43
13	130	114	47	130	114	47
14	138	120	35	137	120	39
15	137	119	47	137	119	47
16	129	116	43	127	114	39
17	129	116	43	129	116	43
18	128	113	47	128	113	47
19	136	119	35	135	119	35
20	133	117	47	133	116	47
21	120	110	51	119	108	47

22	119	107	47	121	110	54
23	124	110	51	121	108	47
24	124	110	51	122	108	51
25=1	130	114	35	133	117	35

Table 2 - Example of a fragment of the optical density values of the  $X_{cal}$  matrix in the TFS method

№	Value number											
	1	2	3	4	5	6	.	396	397	398	399	400 = $m$
	Wavelength, nm											
	300	301	302	303	304	305	..	696	697	698	699	700
1	0,879	0,920	0,885	0,921	0,798	0,791	..	0,905	0,91	0,898	0,896	0,819
2	0,861	0,894	0,860	0,897	0,778	0,77	..	0,883	0,891	0,875	0,877	0,799
3	0,836	0,869	0,835	0,872	0,756	0,747	..	0,862	0,866	0,854	0,855	0,777
4	0,813	0,849	0,814	0,850	0,734	0,725	..	0,840	0,848	0,831	0,836	0,756
5	0,792	0,828	0,792	0,830	0,714	0,707	..	0,820	0,828	0,811	0,816	0,738
6	0,775	0,810	0,772	0,813	0,697	0,689	..	0,804	0,811	0,794	0,799	0,720
...	...	...	...	...	...	...	..	...	...	...	...	...
14	0,008	0,009	0,018	0,024	0,019	0,018	..	0,022	0,022	0,018	0,018	0,016
15	0,007	0,009	0,017	0,024	0,019	0,018	..	0,021	0,021	0,017	0,018	0,016
16	0,008	0,008	0,017	0,023	0,019	0,017	..	0,021	0,021	0,017	0,017	0,015
17	0,007	0,008	0,017	0,023	0,018	0,017	..	0,021	0,021	0,017	0,017	0,015
18 = $n$	0,008	0,008	0,017	0,023	0,018	0,017	..	0,020	0,020	0,016	0,017	0,015

Table 3 - Example of the  $Y_{cal}$  matrix when determined by the CAC and TPS method

Number of mixture	Analyte number	
	1	2 = $p$
	Co (II)	Ni (II)
1	0,05	0,02
2	0,05	0,04
3	0,05	0,06
4	0,05	0,08

5	0,05	0,10
6	0,10	0,02
7	0,10	0,04
8	0,10	0,06
9	0,10	0,08
10	0,10	0,10
11	0,15	0,02
12	0,15	0,04
13	0,15	0,06
14	0,15	0,08
15	0,15	0,10
16	0,20	0,02
17	0,20	0,04
18	0,20	0,06
19	0,20	0,08
20	0,20	0,10
21	0,25	0,02
22	0,25	0,04
23	0,25	0,06
24	0,25	0,08
25= $l$	0,25	0,10

Table 4 - Example of matrix  $X$  when determined by the CAC method

Number of mixture	Analytical signal number					
	1	2	3	4	5	6 = $m$
	$R_1$	$G_1$	$B_1$	$R_2$	$G_2$	$B_2$
1	167	151	35	167	150	29
2	167	150	29	165	149	29
3	165	149	29	162	146	35

4	165	149	29	164	149	29
5 = n	163	147	29	167	150	35

Table 5 - Example of the matrix X when determined by TPS

Number of mixture	Value number											
	1	2	3	4	5	6	...	396	397	398	399	400 = m
	Wavelength, nm											
	300	301	302	303	304	305	...	696	697	698	699	700
1	0,932	0,904	0,869	0,849	0,83	0,816	...	0,029	0,029	0,029	0,028	0,028
2	0,987	0,956	0,934	0,911	0,888	0,874	...	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011
3	0,96	0,931	0,903	0,886	0,864	0,846	...	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
4	0,976	0,962	0,935	0,91	0,888	0,872	...	0,012	0,011	0,011	0,011	0,011
5 = n	0,912	0,884	0,862	0,836	0,819	0,798	...	0,01	0,01	0,01	0,009	0,009

### 1.2.3 Method for the simultaneous determination of cobalt and nickel

*Reagents.* Initial  $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol / l reagent solution was prepared by dissolving the exact sample of 0.0125 g of PAN in 50 ml of ethanol. A working water-ethanol solution of PAN with a reagent concentration of  $2.5 \cdot 10^{-4}$  mol / l for immobilization was prepared by 4-fold dilution of the stock solution with bidistilled water on the day of the experiment. The initial solutions of metals (Co and Ni) with a content of 10 mg / l were prepared from GSO (EAA "Ecoanalytics") at a concentration of 1 mg / cm<sup>3</sup>. Work solutions with lower concentrations were prepared by diluting the stock solutions with bidistilled water on the day of the experiment.

*Obtaining the opto.* The optical is a plate of polymethacrylate matrix with immobilized PAN. The immobilization of PAN into the polymethacrylate matrix was carried out by sorption from the solution in the static regime. For this, the polymethacrylate matrix was stirred for 5 minutes in a  $2.5 \times 10^{-4}$  M aqueous ethanol solution of PAN. The PMM in the form of a transparent plate with thickness  $(0.60 \pm 0.04)$  mm was obtained by radical block polymerization. The plates were cut from a starting plate with a size of  $6.0 \times 8.0$  mm with a mass of about 0.05 g.

*One-component definition.* Calibration curves were constructed for the separate determination of cobalt and nickel using PMM c immobilized PAN. The calibration parameters are given in table 6.

Table 6 - Parameters of calibration dependences for separate determination of cobalt and nickel using polymethacrylate matrix with immobilized PAN.

Analyte	The equation	$R^2$	Range of linearity of the calibration curve, mg / l	$c_{\min}$ , mg / l
Co (II)	$A_{620} = 0.03 + 0.40 \cdot C_{Co}$	0.999	0.0 – 0.5	0.03
	$dE = 7 + 292 \cdot C_{Co}$	0.989	0.0 – 0.5	0.05
Ni (II)	$A_{530} = 0.06 + 0.85 \cdot C_{Ni}$	0.982	0.0 – 0.1	0.01
	$dE = 3 + 147 \cdot C_{Ni}$	0.992	0.0 – 0.1	0.01

*Multicomponent definition.* Figure 1 shows a scheme for conducting a multicomponent analysis, consisting of two stages: calibration and determination.

*Calibration.* For the simultaneous determination of cobalt and nickel in the sample, a calibration and test colorimetric scales (CCS and PCTs, respectively) were prepared for the given ratios of the concentrations of the metals to be determined in the mixture by the method of digital colorimetric analysis (CCA). Each scale contained 18 reference optics. To increase the accuracy of calculating unknown concentrations, the analytical signal from each scale opto-meter was measured from two sides.

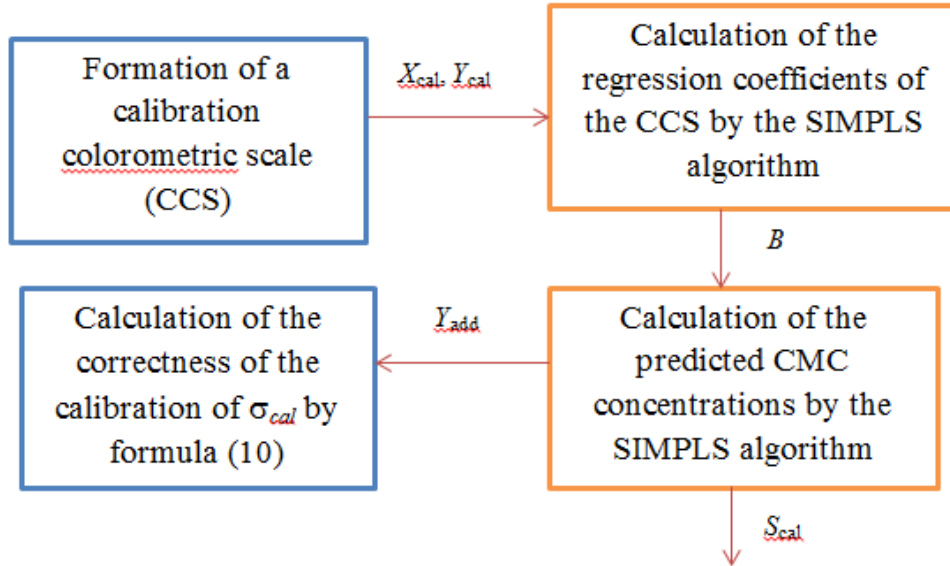
The results of measurements of the analytical signal from the optics of the calibration scale  $X_{cal}$  and  $Y_{cal}$  served as inputs for the SIMPLS algorithm, at the output of which the regression coefficients of the SCS B and the SCO of the  $S_{cal}$  calibration were obtained for each analyte. At an unacceptable value of  $S_{cal}$ , the number of PLS components of  $n_{comp}$  was increased by one and the SIMPLS algorithm was restarted. This process continued until an acceptable  $S_{cal}$  value was obtained.

The predicted concentrations of the reference PCBs with a known additive  $Y_{add}$  were calculated using the SIMPLS algorithm with the PLS component selected

earlier. For the predicted concentrations, the values of the correctness of the calibrations  $\sigma_{cal}$  were calculated from the formula

$$\sigma_{cal} = \frac{Y_{add} - (Y_{add} + Y_{cal})}{Y_{cal}} \cdot 100 \quad (10)$$

### Calibration



### Definition

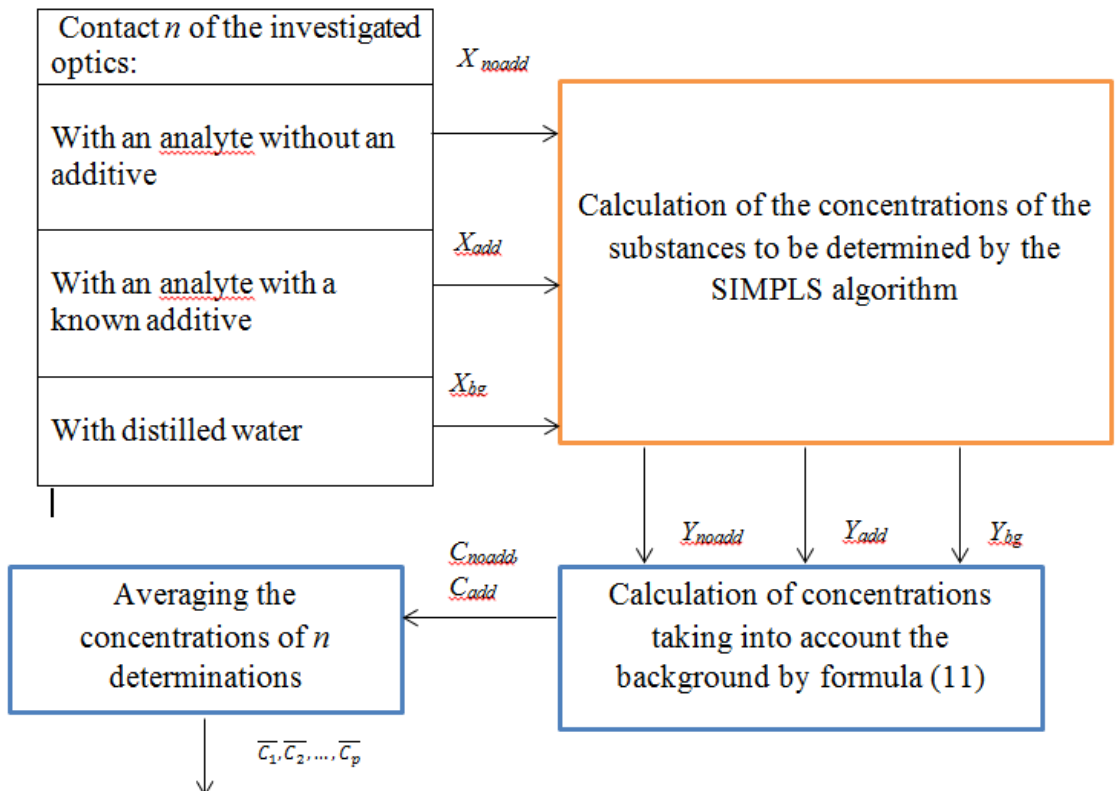


Figure 1 - Scheme of carrying out multicomponent analysis

*Definition.* The investigated optics (usually in an amount of  $n = 5$ ) were obtained by contacting the PMM with the immobilized reagent and the test solution with the analyte without the additive; with an analyte with a known additive and with distilled water (with a background). The corresponding analytical signals  $X_{noadd}$ ,  $X_{add}$  and  $X_{bg}$  were measured. Using the SIMPLS algorithm, ion concentrations of the test metals were obtained in the sample, i.e.  $Y_{noadd}$ ,  $Y_{add}$  and  $Y_{bg}$ , respectively. The average values of the concentrations obtained for distilled water were calculated,  $\bar{Y}_{bg}$ . The concentrations of each of the detectable metals were calculated without addition and with the addition according to formulas

$$\begin{aligned} C_{noadd} &= Y_{noadd} - \bar{Y}_{bg} \\ C_{add} &= Y_{add} - \bar{Y}_{bg}. \end{aligned} \quad (11)$$

The average concentrations over the columns of the matrix  $Y$  were taken as the results of measurements of the concentrations of the investigated metals,  $C_{Co}$  and  $C_{Ni}$ :

$$C_{Co} = \bar{C}_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{1i}; \quad C_{Ni} = \bar{C}_2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{2i}. \quad (12)$$

Precision of the results of the analysis under repeatability conditions was estimated as the relative RMS, expressed as a percentage, separately for cobalt ( $j = 1$ ) and for nickel ( $j = 2$ ), using the formula:

$$S_r(j) = \frac{1}{\bar{C}_j} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_{ji} - \bar{C}_j)^2} \cdot 100, \quad j = 1, \dots, p, \quad (13)$$

where  $p = 2$ .

The correctness of the determination of the metals  $\sigma$ , expressed as a percentage, also for each analyte, was estimated from the formula:

$$\sigma = \frac{\bar{C}_j - C_{add}^j}{C_{add}^j} \cdot 100, \quad j = 1, \dots, p. \quad (14)$$



